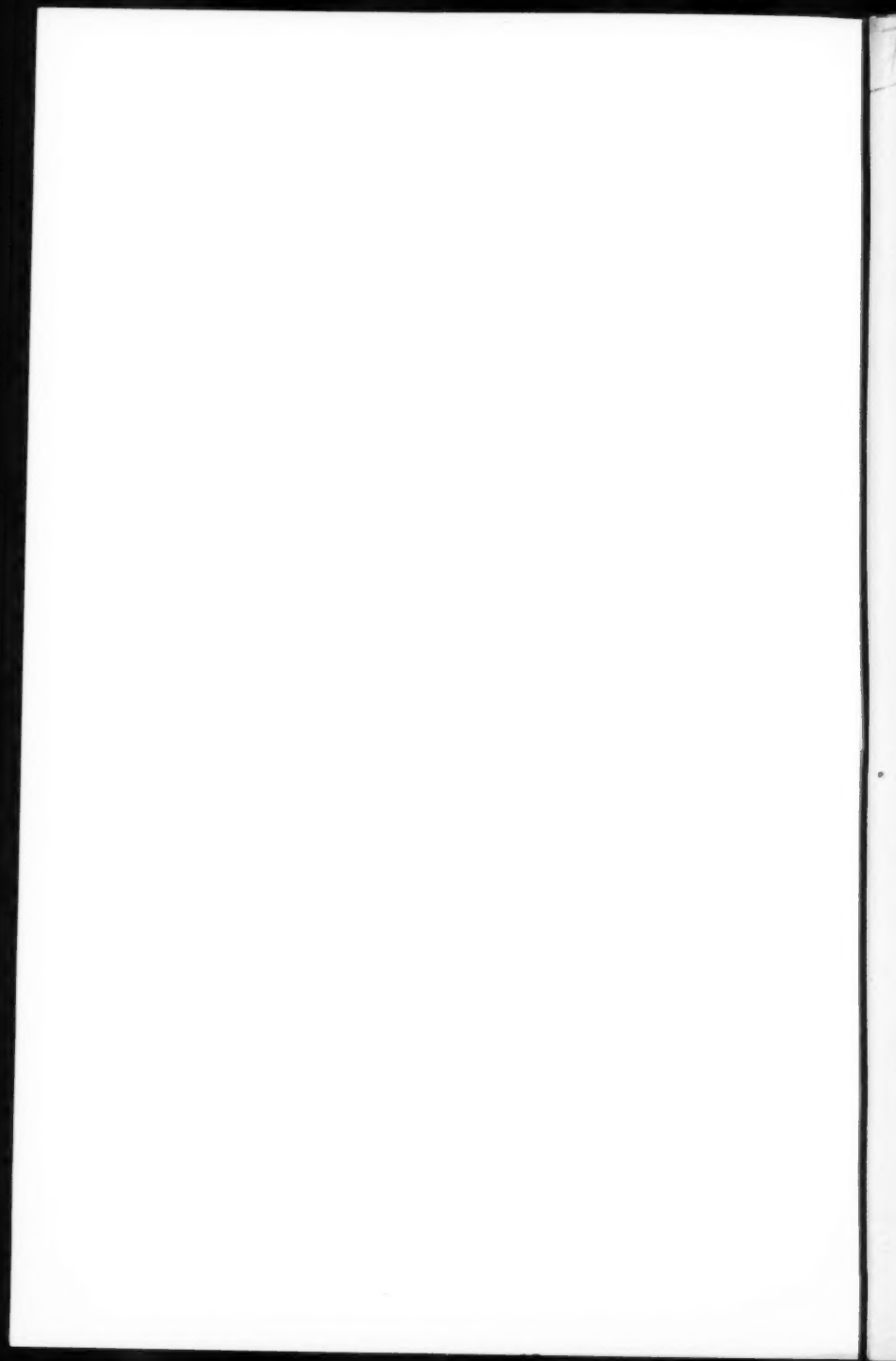


ANNALEN DER PHYSIK

FÜNFTE FOLGE

BAND 5



ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 397. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 16. Mai 1930.

Inhalt

	Seite
H. Backhaus-Greifswald, Das Schallfeld der kreisförmigen Kolbenmembran. (Mit 12 Figuren)	1
M. Delbrück-Göttingen, Quantitatives zur Theorie der homöopolaren Bindung. (Mit 2 Figuren)	36
Walter Froberg-Münster i. W., Über die Beweglichkeit von Ionen in Ionenstrahlen. (Mit 2 Figuren)	59
R. Fleischmann-Erlangen, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. II. Äußere lichtelektrische Wirkung an Halbleitern. (Mit 17 Figuren)	73
G. Tammann-Göttingen, Die Entropien eines Kristalls und seiner Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 4 Figuren)	107
L. Rosenfeld-Zürich, Zur Quantelung der Wellenfelder . . .	113

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grunisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.





ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 5
Der ganzen Reihe 397. Band

Kuratorium:

F. Paschen	M. Planck	R. Pohl
A. Sommerfeld	M. Wien	E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



I 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Alle Rechte vorbehalten
Printed in Germany



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Physics and
Reference
Hans.

Inhalt

Fünfte Folge. Band 5

Erstes Heft

Seite

H. Backhaus-Greifswald, Das Schallfeld der kreisförmigen Kolbenmembran. (Mit 12 Figuren)	1
M. Delbrück-Göttingen, Quantitatives zur Theorie der homöopolaren Bindung. (Mit 2 Figuren)	36
Walter Froberg-Münster i. W., Über die Beweglichkeit von Ionen in Ionenstrahlen. (Mit 2 Figuren)	59
R. Fleischmann-Erlangen, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. II. Äußere lichtelektrische Wirkung an Halbleitern. (Mit 17 Figuren)	73
G. Tammann-Göttingen, Die Entropien eines Kristalls und seiner Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 4 Figuren)	107
L. Rosenfeld-Zürich, Zur Quantelung der Wellenfelder . . .	113

Redaktionsschluß am 16. Mai 1930

Zweites Heft

J. Schechtmann-Moskau, Über die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen nach der Ionisationsmethode. (Mit 19 Figuren) .	153
W. Gerlach-München, Ramanspektren von kristallisierten und gelösten Nitratsalzen. (Mit 4 Figuren)	196
M. Didlauckies-Königsberg i. Pr., Schwingungserscheinungen und Lichtzerstreuung. (Mit 3 Figuren)	205
R. Peierls-Zürich, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Leitfähigkeit	244
H. E. Hollmann-Darmstadt, Schwingungen in Dreielektrodenröhren mit positivem Gitter. (Mit 6 Figuren)	247
W. Deubner-Gießen, Versuche über die Reflexion von Röntgenstrahlen an einem künstlich hergestellten Schichtenkörper. (Mit 5 Figuren)	261

	Seite
E. Brüche - Berlin-Reinickendorf, Wirkungsquerschnitt und Molekelbau der Isomere von C_4H_{10} . (Mit 6 Figuren)	281
E. Lau und O. Reichenheim - Charlottenburg, Untersuchungen über Gasentladungen in Wasserstoff. II. (Mit 3 Figuren) . .	296

Redaktionsschluß am 27. Mai 1930

Drittes Heft

A. Deubner-Köln, Eine Präzisionsmethode zur Vergleichung von Elektrolytwiderständen bei Hochfrequenz. (Mit 9 Figuren) .	305
H. Bethe-München, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie	325
A. Eckardt-Kiel, Geschwindigkeitsverlust von H-Kanalstrahlen beim Durchgang durch feste Körper. (Mit 10 Figuren) . . .	401

Redaktionsschluß am 10. Juni 1930

Viertes Heft

D. Nasledow und P. Scharawsky-Kiew, Elektrizitätsdurchgang durch feste Dielektrika. (Mit 9 Figuren)	429
E. Rupp-Berlin, Elektronenbeugung an adsorbierten Gasschichten auf Metallen. (Mit 20 Figuren)	453
B. Woernle-München, Die Absorption langwelliger Röntgenstrahlen von 2—10 ÅE in leichten Elementen. (Mit 11 Figuren) . . .	475
F. Wisshak-München-Jena, Über das K-Ionisierungsvermögen schneller Elektronen. (Mit 17 Figuren)	507

Redaktionsschluß am 18. Juni 1930

Fünftes Heft

Karl Wien-München, Über die Trennung der Funken- und Bogenlinien von Sauerstoff und Stickstoff im äußersten Ultraviolett. (Mit 2 Figuren)	553
Max Trautz und H. E. Binkle-Heidelberg, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. VIII. Die Reibung des H_2 , He, Ne, Ar und ihrer binären Gemische. .	561
Max Trautz und Fritz Kaufmann-Heidelberg, Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen. IV. Messungen. Die Normierung mit Argon. (Mit 1 Figur)	581

	Seite
W. Kessenich-Rostow am Don, Eine Bemerkung über die angenäherte Berechnung des Ausdruckes $\frac{J_0(x)}{x J_0'(x)}$	606
W. Wessel-Jena, Über den Wirkungsquerschnitt freier Atomkerne	611
L. Ebeler und E. Hiedemann-Köln a. Rh., Über den Träger der Schichtung des Wasserstoffs. (Mit 1 Figur)	625
Harald Straub-München, Über die Kohärenzlänge des von Kanalstrahlen emittierten Leuchtens. (Mit 5 Figuren, darunter 1 Tafel)	644
Chr. Gerthsen-Tübingen, Über Ionisation und Reichweite von H-Kanalstrahlen in Luft und Wasserstoff. (Mit 5 Figuren) .	657
A. Kneschke-München, Über das Anwärmen strömender Flüssigkeiten in engen Röhren. (Mit 4 Figuren)	670

Redaktionsschluß am 28. Juni 1930

Sechstes Heft

Erich Samuel-Königsberg i. Pr., Experimentaluntersuchung über die Brownsche Molekularbewegung. (Mit 7 Figuren) . . .	677
Hans Heinrich Meyer-Hamburg, Über den Einfluß der Temperatur und gelöster Elektrolyte auf das monochromatische Debye-Scherrer-Diagramm des Wassers. (Mit 15 Figuren)	701
Vilma Plettig-Berlin-Schöneberg, Über die Diffusionspotentiale. (Mit 4 Figuren)	735
C. H. Johansson und J. O. Linde-Stockholm, Kristallstruktur, elektrischer Widerstand, Thermokräfte, Wärmeleitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Härte und Vergütungserscheinungen des Systems AuPt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm. (Mit 17 Figuren)	762
Paul Kunze-Rostock, Eine Lichtquelle für Resonanzlinien. (Mit 1 Figur)	793

Redaktionsschluß am 7. Juli 1930

Siebentes Heft

H. L. Bröse und E. H. Saayman-Nottingham (England), Über Querschnittsmessungen an Nichtedelgasmolekülen durch langsame Elektronen. (Mit 13 Figuren)	797
Erich Salzwedel-Ludwigshafen a. Rh., Entwicklung einer allgemeingültigen Formel für die Temperaturabhängigkeit des spez. Gewichtes einheitlicher Flüssigkeiten aus dem Experiment und damit in Zusammenhang stehende Fragen. (Mit 13 Figuren)	853

	Seite
Max Trautz und Oskar Ludwig-Heidelberg, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. IX. Zur Kenntnis der Konzentrationsfunktion der Diffusionskonstante von Gasen. (Mit 3 Figuren)	887
Max Trautz-Heidelberg, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. X. Ganzzahlige Konstantenverhältnisse und Quantenzahlenbeziehungen bei der Gasreibung	919

Redaktionsschluß am 16. Juli 1930

Achstes Heft

Eduard Vette-Göttingen, Die Sekundärstrahlung fester Elemente in Abhängigkeit vom Material des Strahlers und der Härte der erregenden Röntgenstrahlen. (Mit 33 Figuren)	929
J. Hornbostel-Berlin-Dahlem, Die Verwendung des Spitzenzählers zur Messung beliebig langsamer Elektronen. (Mit 6 Figuren)	991
R. Kollath-Berlin-Reinickendorf, Beiträge zur Zerlegung des Wirkungsquerschnitts. (Mit 15 Figuren)	1017

Redaktionsschluß am 26. Juli 1930

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 5, HEFT 1

Das Schallfeld der kreisförmigen Kolbenmembran

Von H. Backhaus

(Mit 12 Figuren)

1. Problemstellung

Das Problem der Konfiguration von Schallfeldern, die den Schwingungen irgendwie geformter fester Körper ihre Entstehung verdanken, ist seit der Entwicklung der neueren großflächigen Lautsprecher besonders interessant geworden. Die strenge Berechnung solcher Schallfelder macht aber nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten. Man hat sich daher in dieser Hinsicht an die einfachsten Strahlerformen gehalten, die für praktische Verwendung in Betracht kamen, und als solche vor allem die kreisförmige Kolbenmembran, die in einer unendlich ausgedehnten starren Wand schwingt, behandelt. Die Lösung ist enthalten in dem von Lord Rayleigh¹⁾ angesetzten Flächenintegral für das Geschwindigkeitspotential:

$$\varphi = -\frac{1}{2\pi} \iint \frac{\partial \varphi}{\partial n} \frac{e^{-ikr}}{r} dS,$$

worin r die Entfernung des Aufpunktes von den Flächenelementen des Kolbens ist und $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$. Da die Membran als starr angenommen wird, kann man die Normalgeschwindigkeit $\partial \varphi / \partial n$ vor das Integralzeichen nehmen:

$$(1) \quad \varphi = -\frac{1}{2\pi} \frac{\partial \varphi}{\partial n} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} dS.$$

Für Aufpunkte auf der Mittelnormalen der Membran kann man das Integral leicht auswerten, wie der Verfasser²⁾ in einer gemeinsamen Arbeit mit F. Trendelenburg gezeigt hat. Für

1) Lord Rayleigh, *Theory of Sound*, Bd. II, § 302.

2) H. Backhaus u. F. Trendelenburg, *Ztschr. f. techn. Phys.* 7. S. 630. 1926.

andere Punkte ist eine angenäherte Lösung von Lindsay¹⁾ angegeben worden, die auf eine Entwicklung des Integrals (1) nach Besselschen Funktionen hinausläuft, aber mit dem ersten Gliede abbricht. Man kann diese Entwicklung auch weiter treiben, aber die entstehenden Reihen konvergieren sehr schlecht, sobald das Verhältnis vom Radius der Membran zum Aufpunktsabstand nicht mehr klein ist. Auch gewähren solche Lösungen keinen einfachen Überblick über die Verhältnisse im Schallfeld. Schließlich hat H. Stenzel²⁾ eine Lösung angegeben, die die Gedankengänge, die in der Optik für die Theorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen verwandt werden, auf akustische Fragen überträgt. Es ergibt sich hierbei u. a. eine einfache Formel für das Schallfeld der kreisförmigen Kolbenmembran, die der sogenannten Airyschen Beugungsformel³⁾ entspricht. Die Voraussetzung, die dieser Lösung zugrunde liegt, ist die, daß der Aufpunkt so weit von der Membran entfernt ist, daß die Verbindungslinien zu den verschiedenen Punkten der Membran als parallel angesehen werden können. Man kann, wie Stenzel weiter gezeigt hat⁴⁾, diese Lösung für viele praktische Aufgaben verwenden. Dieselbe Form der Lösung hat übrigens später MacLachlan⁵⁾ erhalten, anscheinend ohne die Stenzelsche Arbeit zu kennen.

Schon Lord Rayleigh⁶⁾ hat angedeutet, daß man solche Probleme, bei denen es sich um Abstrahlungen von geschlossenen Oberflächen handelt, auch als Eigenwertsprobleme behandeln kann, und es war zu vermuten, daß die Lösung durch Entwicklung nach Eigenfunktionen, d. h. nach Kugelfunktionen, diesen Problemen ganz besonders gut angepaßt sein würde. Hierauf lassen auch die Formen der auf anderem Wege erhaltenen Näherungslösungen und die bisher bekannten experimentellen Ergebnisse schließen. Die so erhaltenen Reihen müssen auf einer Kugeloberfläche so lange absolut und gleichmäßig konvergieren, wie das zu ermittelnde Geschwindigkeits-

1) R. B. Lindsay, *Phys. Rev.* **32**. S. 515. 1928.

2) H. Stenzel, *E. N. T.* **4**. S. 239. 1927.

3) Vgl. F. Jentzsch, *Handb. d. Phys.* Bd. XXI. S. 932f., Berlin 1929.

4) H. Stenzel, *Ztschr. f. techn. Phys.* **10**. S. 567. 1929.

5) N. W. MacLachlan, *Proc. Roy. Soc.* **122**. S. 604. 1929.

6) Lord Rayleigh, *Theory of Sound* Bd. II, § 326.

potential dort eine mit seinen Ableitungen bis zur zweiten Ordnung stetige Funktion der Winkelvariablen ist.¹⁾ Dies ist für die kreisförmige Kolbenmembran ohne Zweifel auf Kugelflächen der Fall, deren Radius größer als der der Kolbenmembran ist. Hierbei ist natürlich angenommen, daß der Strahler so idealisiert wird, daß die unendlich ausgedehnte starre Wand überflüssig ist. Es wird hierauf weiter unten eingegangen werden. Man kann dann Lösungen in größerer Nähe der Membran erhalten, wobei die Konvergenz der Reihen nicht wesentlich schlechter ist, als für Punkte in größerer Entfernung. Auch kann man den Fehler, den man durch die gewählte Annäherung macht, leichter abschätzen, als es bei den vorher genannten Näherungslösungen möglich ist.

2. Mathematische Formulierung

Für die mathematische Behandlung hat man den Strahler in der Weise zu idealisieren, daß man ihn als eine Schicht von punktförmigen Quellen auffaßt, die in dem von der Membran eingenommenen Stück der Ebene dicht angeordnet sind, und zwar derart, daß die Ergiebigkeit pro Flächeneinheit konstant über die ganze Membranfläche ist. Durch diese Annahme wird die unendlich ausgedehnte starre Wand entbehrlich. Die Ebene der Membran ist augenscheinlich Symmetrieebene. Weiter erkennt man, daß die Mittelnormale der Membran Symmetrieachse der ganzen Vorgänge sein muß. Die Entwicklung vereinfacht sich durch diese beiden Symmetriebedingungen dahin, daß nur Kugelfunktionen gerader Ordnung darin enthalten sein können, und daß es sich nur um zonale Kugelfunktionen, d. h. um die Legendreschen Polynome hierbei handeln kann. Die Lösung ist also anzusetzen in der Form:

$$(2) \quad \varphi = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a_{2\nu} P_{2\nu}(\cos \vartheta)}{\sqrt{k r}} e^{i\omega t} H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(k r).$$

Hierin ist: $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$, wo c die Schallgeschwindigkeit, ω die Kreisfrequenz der Membranschwingung bedeutet; r und ϑ sind Polarkoordinaten, $H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(k r)$ ist die zweite Hankel-

1) Vgl. z. B. R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik Bd. I, S. 422, Berlin 1924.

sche Zylinderfunktion von der Ordnung $2\nu + \frac{1}{2}$. Die Größen a_2 , endlich sind komplexe Konstante, die aus den Randbedingungen des Problems zu bestimmen sind. Auf die Ermittlung dieser Konstanten, die Funktionen von $k\rho$ sind, wo ρ der Membranradius ist, läuft die ganze zu behandelnde Aufgabe hinaus.

3. Berücksichtigung der Randbedingungen

Es handelt sich nunmehr darum, zu finden, welche der physikalisch gegebenen Randbedingungen zur Lösung zu verwenden sind. Die gegebene Bewegung der Membran kann hierfür nicht benutzt werden, weil die Membran innerhalb der Kugel mit dem Radius ρ liegt, wo nach dem oben Gesagten über die Konvergenz der Reihe (2) nichts ausgesagt werden kann. Wir müssen uns daher nach anderen Punkten umsehen, in denen der Wert von φ bekannt ist. Das ist auf den Punkten der Mittelnormalen der Fall. Hier ist¹⁾:

$$(3) \quad \varphi = -\frac{i}{k} v_0 e^{i\omega t} (e^{-ik\sqrt{r^2 + \rho^2}} - e^{-ikr}),$$

wo v_0 die Geschwindigkeitsamplitude der Membran ist. Für die Punkte der Mittelnormalen sind die sämtlichen Kugelfunktionen $P_{2\nu}(\cos \vartheta)$ in (2) gleich Eins. Setzen wir dann weiter für die zweite Hankelsche Funktion²⁾:

$$(4) \quad \begin{cases} H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(x) = -\sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{-ix} \left[R_{2\nu-1, \frac{3}{2}}(x) - i R_{2\nu, \frac{1}{2}}(x) \right] \\ \quad \quad \quad = J_{2\nu + \frac{1}{2}}(x) - i J_{-2\nu - \frac{1}{2}}(x), \end{cases}$$

worin die Funktionen R die sogenannten Lommelschen Polynome bedeuten:

$$(4a) \quad \begin{cases} R_{n, \frac{1}{2}}(x) = \sum_{\mu=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^\mu (2n-2\mu)!}{2^{n-2\mu} (n-2\mu)! (2\mu)!} \left(\frac{1}{x}\right)^{n-2\mu} \\ R_{n-1, \frac{3}{2}}(x) = \sum_{\mu=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \frac{(-1)^\mu (2n-2\mu-1)!}{2^{n-2\mu-1} (n-2\mu-1)! (2\mu+1)!} \left(\frac{1}{x}\right)^{n-2\mu-1}, \end{cases}$$

1) H. Backhaus u. F. Trendelenburg, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 630. 1926.

2) Vgl. z. B. N. Nielsen, Handb. d. Theorie d. Zylinderfunktionen, Leipzig 1904, S. 31 f. und G. N. Watson, Bessel Functions, Cambridge 1922, S. 294 ff.

so ergibt sich durch Vergleich von (2) und (3):

$$(5) \quad \begin{cases} B \frac{1}{kr} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{2\nu} \left[R_{2\nu, \frac{1}{2}}(kr) + i R_{2\nu-1, \frac{3}{2}}(kr) \right] \\ = e^{-ikr} \left(\sqrt{1 + \frac{\rho^2}{r^2}} - 1 \right) - 1, \end{cases}$$

worin:

$$B = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k}{v_0}$$

ist. Setzen wir:

$$a_{2\nu} = a'_{2\nu} + i a''_{2\nu},$$

ferner:

$$R_{2\nu, \frac{1}{2}}(kr) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2\mu, 2\nu}}{(kr)^{2\mu}}, \quad R_{2\nu-1, \frac{3}{2}}(kr) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\alpha_{2\mu, 2\nu+1}}{(kr)^{2\mu+1}},$$

worin natürlich eine Anzahl der Koeffizienten α verschwindet, und entwickeln die rechte Seite der Gleichung (5) nach Potenzen von $1/kr$,

$$e^{-ikr} \left(\sqrt{1 + \frac{\rho^2}{r^2}} - 1 \right) - 1 = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{\beta_{2\mu}}{(kr)^{2\mu}} + i \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{\beta_{2\mu-1}}{(kr)^{2\mu-1}},$$

so ergeben sich durch Koeffizientenvergleich in (5) zwei Systeme von linearen Gleichungen für die Größen $a'_{2\nu}$ und $a''_{2\nu}$:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} a'_{2\nu} \alpha_{2\nu, \mu} = \frac{\beta_{2\mu+1}}{B} \quad \text{für } \mu = 0, 1, 2 \dots \infty,$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} a''_{2\nu} \alpha_{2\nu, \mu} = 0 \quad \text{für } \mu = 0, 1, 2 \dots \infty.$$

Die Größen β sind hierin ganze rationale Funktionen von $k\rho$. Das zweite dieser Gleichungssysteme kann nur dann von Null verschiedene Lösungen für die $a'_{2\nu}$ haben, wenn die beiden Systemen gemeinsame Determinante verschwindet. Man kann nun, wenigstens für eine endliche Anzahl von Gleichungen, durch Induktionsschluß leicht zeigen, daß dies Verschwinden der Determinante einschränkende Bedingungen für die Größen $\beta_{\mu+1}$ zur Folge haben müßte, die wegen der Eigen-

schaft dieser Größen als stetige Funktionen von $k\rho$ unseren Voraussetzungen widersprechen. Wir können also setzen:

$$a'_{2\nu} = 0$$

und demnach:

$$a_{2\nu} = i a''_{2\nu}.$$

Es ist also nach (2) und (3) für die Mittelnormale:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a'_{2\nu}}{\sqrt{k r}} H_{2\nu+\frac{1}{2}}^{(2)}(k r) = -\frac{v_0}{k} (e^{-ik\sqrt{r^2+\varrho^2}} - e^{-ikr}),$$

oder wenn wir die reellen und imaginären Teile trennen, unter Benutzung von (4):

$$(6) \quad \begin{cases} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a''_{2\nu}}{\sqrt{k r}} J_{2\nu+\frac{1}{2}}(k r) = -\frac{v_0}{k} (\cos k\sqrt{r^2+\varrho^2} - \cos k r) \\ \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a''_{2\nu}}{\sqrt{k r}} J_{-2\nu-\frac{1}{2}}(k r) = \frac{v_0}{k} (\sin k\sqrt{r^2+\varrho^2} - \sin k r). \end{cases}$$

Die erste dieser beiden Gleichungen kann man zur Berechnung der Funktionen $a''_{2\nu}(k\rho)$ benutzen. Multipliziert man $J_{2\nu+\frac{1}{2}}(k r)$ nämlich beiderseits mit $\frac{1}{\sqrt{k r}}$ und integriert über r von 0 bis ∞ , so fallen nach der Formel¹⁾:

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{r} J_n(k r) J_m(k r) dr = \frac{2}{\pi} \frac{1}{n^2 - m^2} \sin \frac{\pi}{2} (n - m)$$

auf der linken Seite alle Glieder fort bis auf das Glied mit $a''_{2\nu}$.

Da nun: $\int_0^{\infty} \frac{[J_n(k r)]^2}{r} dr = \frac{1}{2n}$ ist²⁾, so folgt für die Funktionen $a''_{2\nu}$:

$$(7) \quad a''_{2\nu}(k\rho) = v_0 (4\nu + 1) \int_0^{\infty} \frac{J_{2\nu+\frac{1}{2}}(k r)}{\sqrt{k r}} (\cos k r - \cos k\sqrt{r^2+\varrho^2}) dr.$$

1) G. N. Watson, a. a. O. S. 404.

2) Ebenda S. 405.

Wir wollen in Zukunft setzen: $\frac{a_{2\nu}''}{v_0 \varrho \sqrt{\frac{\pi}{2}}} = A_{2\nu}(k \varrho)$, also:

$$(7a) \left\{ \begin{aligned} A_{2\nu}(k \varrho) &= \frac{1}{\varrho} \sqrt{\frac{2}{\pi}} (4\nu + 1) \int_0^\infty \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}} \\ &\quad \cdot (\cos kr - \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2}) dr. \end{aligned} \right.$$

4. Lösung durch Reihenentwicklung

Das Integral in (7) läßt sich in geschlossener Form lösen, wie wir weiter unten zeigen werden. Vorher wollen wir aber eine Reihenentwicklung von $A_{2\nu}$ herleiten, die uns später nützlich sein wird. Nach dem Taylorschen Satz ist:

$$(x + h)^{\frac{1}{2}} J_{-\frac{1}{2}}(\sqrt{x + h}) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{h^\mu}{\mu!} \frac{d^\mu}{dx^\mu} \left[x^{\frac{1}{2}} J_{-\frac{1}{2}}(\sqrt{x}) \right]$$

oder¹⁾:

$$(x + h)^{\frac{1}{2}} J_{-\frac{1}{2}}(\sqrt{x + h}) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{h}{2}\right)^\mu}{\mu!} x^{-\frac{1}{2}} \left(\mu - \frac{1}{2}\right) J_{\mu - \frac{1}{2}}(\sqrt{x}),$$

und wenn man $x = k^2 r^2$, $h = k^2 \varrho^2$ setzt:

$$(8) \left\{ \begin{aligned} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2} &= \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{-k^2 \varrho^2}{2}\right)^\mu}{\mu!} \frac{1}{(kr)^{\mu - \frac{1}{2}}} J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr) \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{\mu=0}^{\infty} (-k^2 \varrho^2)^\mu d_{2\mu}, \end{aligned} \right.$$

worin

$$d_{2\mu} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr)}{2^\mu \cdot \mu! (kr)^{\mu - \frac{1}{2}}}$$

ist. Das erste Glied der rechten Seite ist:

$$\sqrt{kr} J_{-\frac{1}{2}}(kr) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos kr;$$

1) Vgl. z. B. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig und Berlin 1928. S. 165.

also wird:

$$(8a) \left\{ \begin{aligned} \cos kr - \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2} &= -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\mu}}{2^{\mu}} \frac{(k\varrho)^{2\mu}}{\mu!} \\ &\quad \cdot \frac{1}{(kr)^{\mu - \frac{1}{2}}} J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr). \end{aligned} \right.$$

Setzen wir dies in (7) ein und integrieren gliedweise, so erhalten wir Integrale von der Form:

$$\int_0^{\infty} \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr)}{(kr)^{\mu}} dr = \frac{1}{k^{\mu}} \int_0^{\infty} J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr) r^{-\mu} dr.$$

Dieses Integral ist¹⁾:

$$\int_0^{\infty} J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr) r^{-\mu} dr = \frac{k^{\mu-1} \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \Gamma(\mu)}{2^{\mu} \Gamma(\nu+1) \Gamma(\mu-\nu) \Gamma\left(\mu + \nu + \frac{1}{2}\right)}.$$

Das Integral muß vermöge des Faktors $\Gamma(\mu - \nu)$ im Nenner der rechten Seite verschwinden, solange $\mu \leq \nu$ ist. Es folgt daraus, daß die Entwicklung von $A_{2\nu}(k\varrho)$ nach Potenzen von $k\varrho$ erst mit $(k\varrho)^{2\nu+1}$ beginnt. Für kleinere Werte von $k\varrho$ ist also $A_{2\nu}(k\varrho)$ proportional zu $(k\varrho)^{2\nu+1}$. Das heißt: Die Funktion steigt mit $k\varrho$ um so langsamer zunächst an, je höher die Ordnung 2ν der Funktion ist, eine Eigenschaft, die auch von den Besselschen Funktionen bekannt ist, denen die Funktionen $A_{2\nu}$ nahe verwandt sind. Wir finden dafür die Entwicklung:

$$(9) \left\{ \begin{aligned} A_{2\nu}(k\varrho) &= (4\nu + 1) \frac{(2\nu - 1)!}{(\nu - 1)! \nu!} \\ &\quad \cdot \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+\lambda-1} (2\nu + \lambda - 1)!}{(\lambda + \nu) (\lambda - 1)! (4\nu + 2\lambda - 1)!} (k\varrho)^{2\nu+2\lambda-1}. \end{aligned} \right.$$

1) G. N. Watson, a. a. O. S. 401.

5. Auswertung der Integrale

Wir schreiten nun zur Auswertung des Integrals (7)¹⁾:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}} (\cos kr - \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2}) dr = \frac{\varrho A_{2\nu}(k\varrho)}{(4\nu + 1)}.$$

Wir setzen:

$$(10) \quad L = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}} \cos kr dr$$

und

$$\frac{1}{2} M = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}} \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2} dr$$

demnach:

$$(11) \quad \frac{\varrho A_{2\nu}(k\varrho)}{4\nu + 1} = L - \frac{1}{2} M,$$

Es ist:

$$L = \int_0^{\infty} J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) J_{-\frac{1}{2}}(kr) dr.$$

Nun ist²⁾:

$$\int_0^{\infty} J_{\alpha+p}(kr) J_{\alpha-p-1}(kr) dr = \frac{(-1)^p}{2k}.$$

Also folgt für:

$$(12) \quad \alpha = \nu + \frac{1}{2}, p = \nu, \\ L = \frac{(-1)^\nu}{2k}.$$

Der Integrand in M ist eine gerade Funktion von r . Man kann daher setzen:

$$M = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}} \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2} dr.$$

1) Bei der Lösung dieses Integrals hat mich Hr. H. Kneser beraten, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte.

2) G. N. Watson, a. a. O. S. 404.

Hierin wird eingesetzt:

$$J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) = \frac{1}{2} \left[H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr) + H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(1)}(kr) \right],$$

worin $H^{(1)}$ und $H^{(2)}$ die beiden Hankelschen Funktionen sind. Die Integration wird in der komplexen Ebene über einen Weg

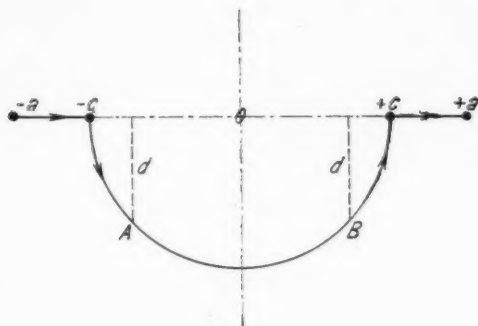


Fig. 1

erstreckt, der in Fig. 1 angedeutet ist. Es sei: $a \gg c$, $c \gg \varrho$. Es ist dann:

$$M = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lim_{a \rightarrow \infty} \left[\underbrace{\frac{1}{2} \int_{-c}^{+c} \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(1)}(kr) \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2}}{\sqrt{kr}} dr}_{\text{first integral}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{+c}^{-c} \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr) \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2}}{\sqrt{kr}} dr}_{\text{second integral}} \right].$$

Wenn man für das zweite Integral einen Weg wählt, der das Spiegelbild von dem in Fig. 1 abgebildeten in bezug auf die reelle Achse ist, so hat man ein Integral über einen geschlossenen Kreis um den Anfangspunkt mit dem Radius c hinzuzufügen. Also:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} M &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lim_{a \rightarrow \infty} \left[\underbrace{\frac{1}{2} \int}_{-} \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr) \cos k \sqrt{r^2 + a^2}}{\sqrt{kr}} dr \right. \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{2} \int}_{-} \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(1)}(kr) \cos k \sqrt{r^2 + a^2}}{\sqrt{kr}} dr \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \oint \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(1)}(kr) \cos k \sqrt{r^2 + a^2}}{\sqrt{kr}} dr \right] \\ &= M_1 + M_2 + M_3. \end{aligned} \right.$$

Wir betrachten zuerst $M_1 + M_2$ und setzen für die einzelnen Funktionen in den Integranden die entsprechenden Reihenentwicklungen ein, also:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(1)}(kr)}{\sqrt{kr}} &= \frac{(-1)^\nu}{i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{+ikr}}{kr} \\ &\quad \cdot \left(1 + \frac{ig_1}{kr} - \frac{g_2}{(kr)^2} - \frac{ig_3}{(kr)^3} + \dots + \frac{(-1)^\nu g_{2\nu}}{(kr)^{2\nu}} \right) \\ \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr)}{\sqrt{kr}} &= \frac{(-1)^\nu}{-i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-ikr}}{kr} \\ &\quad \cdot \left(1 - \frac{ig_1}{kr} - \frac{g_2}{(kr)^2} + \frac{ig_3}{(kr)^3} + \dots + \frac{(-1)^\nu g_{2\nu}}{(kr)^{2\nu}} \right), \end{aligned} \right.$$

worin:

$$g_\mu = \frac{(2\nu + \mu)!}{\mu! (2\nu - \mu)!}$$

ist. Ferner:

$$\begin{aligned} \cos k \sqrt{r^2 + a^2} &= \frac{1}{2} \left(e^{ik \sqrt{r^2 + a^2}} + e^{-ik \sqrt{r^2 + a^2}} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left[e^{ik \left(r + \frac{1}{2} \frac{a^2}{r} + \dots \right)} + e^{-ik \left(r + \frac{1}{2} \frac{a^2}{r} + \dots \right)} \right] \\ e^{ikr} \cdot \cos k \sqrt{r^2 + a^2} &= \frac{1}{2} \left[e^{ik \left(2r + \frac{1}{2} \frac{a^2}{r} + \dots \right)} + e^{-ik \left(\frac{1}{2} \frac{a^2}{r} + \dots \right)} \right] \\ e^{-ikr} \cdot \cos k \sqrt{r^2 + a^2} &= \frac{1}{2} \left[e^{ik \left(\frac{1}{2} \frac{a^2}{r} + \dots \right)} + e^{-ik \left(2r + \frac{1}{2} \frac{a^2}{r} + \dots \right)} \right]. \end{aligned}$$

Dann ist:

$$\begin{aligned}
 M_1 + M_2 = & \frac{(-1)^v \cdot i}{4} \frac{2}{\pi} \lim_{a=\infty} \left[\underbrace{\int_a^{\infty} \frac{e^{ik\left(\frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{kr} \left(1 - \frac{ig_1}{kr} - \dots\right) dr}_{\text{---}} \right. \\
 & + \underbrace{\int_{-\infty}^a \frac{e^{-ik\left(2r + \frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{kr} \left(1 - \frac{ig_1}{kr} - \dots\right) dr}_{\text{---}} \\
 & - \underbrace{\int_a^{\infty} \frac{e^{ik\left(2r + \frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{kr} \left(1 + \frac{ig_1}{kr} - \dots\right) dr}_{\text{---}} \\
 & \left. - \underbrace{\int_{-\infty}^a \frac{e^{-ik\left(\frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{kr} \left(1 + \frac{ig_1}{kr} - \dots\right) dr \right] .
 \end{aligned}$$

Das zweite und dritte Integral lassen sich an Hand der Fig. 1 und einer entsprechenden, wobei der Integrationsweg das Spiegelbild von dem in Fig. 1 abgebildeten in bezug auf die reelle Achse ist, leicht abschätzen. Sie bestehen nämlich aus einer Summe von Integralen von der Form:

$$(15) \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{C \int \frac{e^{-ik\left(2r + \frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{(kr)^\lambda} dr}_{\text{---}} \\ \text{bzw. } \underbrace{C' \int \frac{e^{ik\left(2r + \frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{(kr)^\lambda} dr}_{\text{---}}, \end{array} \right.$$

worin λ ganze Zahlen ≥ 1 sind. Für die Abschnitte von $-\infty$ bis $-c$ und von $+c$ bis $+\infty$ verschwinden beide Integrale, wenn man c beliebig groß macht. Auf den Abschnitten von $-c$ bis A und von B bis $+c$ ist der Integrationsweg $< \frac{\pi}{2}d$, während der Integrand dem Betrage nach eine beschränkte Funktion von r , dividiert durch c^λ , wird. Auf diesen Abschnitten sind also die Integrale dem Betrage nach $< \frac{\pi d}{2c^\lambda} \times$ (beschränkte Funktion von r). Für den Abschnitt von Punkt A

bis B in Fig. 1 bzw. für das zweite Integral für den Abschnitt zwischen den beiden Spiegelbildern dieser Punkte in bezug auf die reelle Achse ist der Integrationsweg $< \pi c$ und, wie man leicht einsieht, der Integrand dem Betrage nach $< \frac{e^{-2kd}}{c^{\lambda-1}} \times$ (beschränkte Funktion von r); demnach sind die Integrale auf diesen Abschnitten dem Betrage nach $< \frac{e^{-2kd}}{c^{\lambda-1}} \times$ (beschränkte Funktion von r). Läßt man nun zunächst d beliebig groß werden, so werden die Integrale über den Abschnitt A bis B beliebig klein; das gleiche gilt für die Integrale auf den Abschnitten $-c$ bis A und B bis $+c$, wenn $c > d$ beliebig groß gewählt wird. Man erkennt also, daß die Integrale (15) sämtlich verschwinden, und es bleibt:

$$M_1 + M_2 = \frac{(-1)^{\nu} \cdot i}{4} \frac{2}{\pi} \lim_{a=\infty} \left[\underbrace{\int \frac{e^{ik\left(\frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{kr} \left(1 - \frac{ig_1}{kr} - \dots\right) dr}_{\text{upper arc}} - \underbrace{\int \frac{e^{-ik\left(\frac{1}{2}\frac{\varrho^2}{r} + \dots\right)}}{kr} \left(1 + \frac{ig_1}{kr} - \dots\right) dr}_{\text{lower arc}} \right].$$

Hierin setzen wir jetzt: $r = \frac{1}{z}$, $\frac{dr}{r} = -\frac{dz}{z}$. Der Integrationsweg ist dann für das erste Integral zu nehmen, wie Fig. 2 zeigt, für das zweite Integral über einen Weg, der das Spiegelbild zu dem in Fig. 2 gegebenen in bezug auf die reelle Achse ist. Wir haben dann, wenn wir gleichzeitig die Exponentialfunktionen entwickeln:

$$M_1 + M_2 = \frac{(-1)^{\nu-1} \cdot i}{4k} \frac{2}{\pi} \lim_{a=\infty} \left[\underbrace{\int \left(\frac{1}{z} + \frac{ik\varrho^2}{2}z + \dots\right)}_{\text{upper arc}} \cdot \left(1 - \frac{ig_1}{k}z - \dots\right) dz - \underbrace{\int \left(\frac{1}{z} - \frac{ik\varrho^2}{2}z + \dots\right)}_{\text{lower arc}} \left(1 + \frac{ig_1}{k}z - \dots\right) dz \right].$$

Jedes dieser Integrale zerlegen wir in zwei Summanden; der Integrand des ersten ist: dz/z , der des zweiten eine reguläre Funktion von z . Geht man jetzt zur Grenze $a \rightarrow \infty$ über, so verschwinden die Integrale über die regulären Funktionen von z , und es bleibt:

$$(16) \quad M_1 + M_2 = \frac{(-1)^{\nu-1}}{k}.$$

Weiter ist nach (13):

$$(17) \quad M_3 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{2} \oint \frac{H_{2\nu+\frac{1}{2}}^{(1)}(kr) \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2}}{\sqrt{kr}} dr.$$

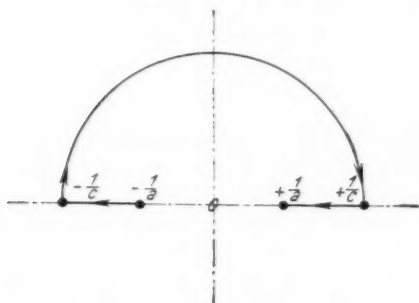


Fig. 2

Man erkennt leicht, daß die Reihenentwicklung (8) für $\cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2}$ auch dann konvergiert, wenn man r und ϱ miteinander vertauscht, also nach Potenzen von r entwickelt. Man hat dann:

$$e^{ikr} \cos k \sqrt{r^2 + \varrho^2} = f_0 + ikr f_1 - (kr)^2 f_2 - i(kr)^3 f_3 + (kr)^4 f_4 + \dots,$$

wo:

$$f_\mu = (a_\mu d_0 + a_{\mu-2} d_2 + a_{\mu-4} d_4 + \dots)$$

$$a_\mu = \frac{1}{\mu!}, \quad d_{2\mu} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{\mu-\frac{1}{2}}(k\varrho)}{2^\mu \cdot \mu! (k\varrho)^{\mu-\frac{1}{2}}}.$$

Setzt man dies, sowie die Entwicklung für

$$\frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(1)}(kr)}{\sqrt{kr}}$$

aus (14) in (17) ein, so erhält man:

$$M_3 = \frac{(-1)^\nu}{2i} \frac{2}{\pi} \oint \frac{1}{kr} (f_0 + ikrf_1 - (kr)^2 f_2 - \dots) \cdot \left(1 + \frac{ig_1}{kr} - \frac{g_2}{(kr)^2} - \frac{ig_3}{(kr)^3} + \dots + \frac{(-1)^\nu g_{2\nu}}{(kr)^{2\nu}} \right) dr,$$

also:

$$(18) \quad M_3 = \frac{(-1)^\nu \cdot 2}{k} (f_0 - g_1 f_1 + g_2 f_2 - \dots + g_{2\nu} f_{2\nu}).$$

Hierin ist:

$$f_\mu = \sum_{\lambda=0}^{\leq \frac{\mu}{2}} a_{\mu-2\lambda} d_{2\lambda} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{\lambda=0}^{\leq \frac{\mu}{2}} \frac{1}{(\mu-2\lambda)! 2^\lambda \lambda!} \frac{J_{\lambda - \frac{1}{2}}(k\varrho)}{(k\varrho)^{\lambda - \frac{1}{2}}}.$$

Ordnet man nach Besselschen Funktionen wachsender Ordnung, so wird:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=0}^{2\nu} (-1)^\mu g_\mu f_\mu &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{J_{-\frac{1}{2}}(k\varrho)}{(k\varrho)^{-\frac{1}{2}}} \sum_{\lambda=0}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{\lambda!} + \frac{J_{\frac{1}{2}}(k\varrho)}{2^1 \cdot 1! (k\varrho)^{\frac{1}{2}}} \right. \\ &\cdot \sum_{\lambda=2}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{(\lambda-2)!} + \dots + \frac{J_{\mu - \frac{1}{2}}(k\varrho)}{2^\mu \cdot \mu! (k\varrho)^{\mu - \frac{1}{2}}} \sum_{\lambda=2\mu}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{(\lambda-2\mu)!} \\ &\left. + \dots + \frac{J_{\nu - \frac{1}{2}}(k\varrho)}{2^\nu \cdot \nu! (k\varrho)^{\nu - \frac{1}{2}}} g_{2\nu} \right]. \end{aligned}$$

Die Teilsummen hierin lassen sich leicht auswerten. Es ist nämlich nach (14):

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda=0}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{\lambda!} &= 1 - \frac{2\nu(2\nu+1)}{2^1 (1!)^2} + \frac{(2\nu-1) 2\nu(2\nu+1)(2\nu+2)}{2^2 (2!)^2} + \dots \\ &= {}_2F_1(-2\nu, 2\nu+1, 1; \tfrac{1}{2}). \end{aligned}$$

Dies ist eine hypergeometrische Reihe, die mit dem 2ν -ten Gliede abbricht, und zwar werden durch diese Reihe die Legendreschen Polynome der Ordnung 2ν für den Wert Null des Arguments dargestellt.¹⁾ Es ist also:

$$\sum_{\lambda=0}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{\lambda!} = P_{2\nu}(0) = Q_0.$$

Weiter findet man:

$$\sum_{\lambda=2}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{(\lambda-2)!} = \left[\frac{d^2}{dx^2} (P_{2\nu}(x)) \right]_{x=0} = Q_2,$$

$$\sum_{\lambda=4}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{(\lambda-4)!} = \left[\frac{d^4}{dx^4} (P_{2\nu}(x)) \right]_{x=0} = Q_4,$$

.....

$$\sum_{\lambda=2\mu}^{2\nu} \frac{(-1)^\lambda g_\lambda}{(\lambda-2\mu)!} = \left[\frac{d^{(2\mu)}}{dx^{2\mu}} (P_{2\nu}(x)) \right]_{x=0} = Q_{2\mu},$$

.....

$$g_{2\nu} = \left[\frac{d^{(2\nu)}}{dx^{2\nu}} (P_{2\nu}(x)) \right]_{x=0} = Q_{2\nu}.$$

Nun kann man setzen:

$$\begin{aligned} P_{2\nu}(x) = & (-1)^\nu \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\nu-1)}{2^\nu \nu!} + (-1)^{\nu-1} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\nu+1)}{2! 2^{\nu-1} (\nu-1)!} x^2 \\ & + (-1)^{\nu-2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\nu+3)}{4! 2^{\nu-2} (\nu-2)!} x^4 + \cdots \\ & + (-1)^{\nu-\mu} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\nu+2\mu+1)}{(2\mu)! 2^{\nu-\mu} (\nu-\mu)!} x^{2\mu} + \cdots \\ & + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (4\nu-1)}{(2\nu)!} x^{2\nu}. \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. z. B. R. Courant und D. Hilbert, Methoden der math. Phys. Bd. I, S. 75. Berlin 1924.

Demnach ist:

$$\begin{aligned} Q_0 &= (-1)^v \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2v-1)}{2^v \cdot v!} \\ Q_2 &= (-1)^{v-1} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2v+1)}{2^{v-1} (v-1)!} \\ Q_4 &= (-1)^{v-2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2v+3)}{2^{v-2} (v-2)!} \\ &\dots \dots \dots \\ Q_{2\mu} &= (-1)^{v-\mu} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2v+2\mu-1)}{2^{v-\mu} (v-\mu)!} \\ &\dots \dots \dots \\ Q_{2\nu} &= 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (4\nu-1). \end{aligned}$$

Es ist also schließlich nach (11), (12), (16), (18):

$$(19) \quad \left\{ A_{2\nu}(kq) = (-1)^v (4\nu+1) \left[\frac{1}{kq} - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2^v} \sum_{\mu=0}^v (-1)^{v-\mu} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2v+2\mu-1)}{\mu! (v-\mu)!} \frac{J_{\mu-\frac{1}{2}}(kq)}{(kq)^{\mu+\frac{1}{2}}} \right] \right\}.$$

6. Diskussion der Ergebnisse

Nach der Formel (19) lassen sich die Funktionen $A_{2\nu}(kq)$ mit Hilfe der vorhandenen Tafeln für Besselsche Funktionen gebrochener Ordnung berechnen. Es sind übrigens, wie man sieht, elementare Funktionen, die durch rationale und trigonometrische Funktionen des Arguments darstellbar sind. Um den Bau der Funktionen zu zeigen, seien die Ausdrücke für die Ordnung 0, 2 und 4 angegeben:

$$\begin{aligned} A_0(kq) &= \frac{1}{kq} (1 - \cos kq) \\ A_2(kq) &= -\frac{5}{kq} \left(1 + \cos kq \cdot \frac{1}{2} - \sin kq \cdot \frac{3}{2kq} \right) \\ A_4(kq) &= \frac{9}{kq} \left[1 - \cos kq \left(\frac{3}{8} - \frac{105}{8(kq)^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sin kq \left(\frac{15}{4kq} - \frac{105}{8(kq)^3} \right) \right]. \end{aligned}$$

In Fig. 3 sind die Beträge von $A_{2\nu}(k\rho)$ bis zur zwölften Ordnung in Abhängigkeit von $k\rho$ aufgetragen. Man kann hier nach die Konfiguration der entstehenden Schallfelder nach der Entwicklung nach Kugelfunktionen in großen Zügen übersehen. Für kleine Werte von $k\rho$, d. h. für Membranen, deren Radius klein im Vergleich zur Wellenlänge ist, ist das Schallfeld ähnlich dem eines Nullstrahlers. Mit steigender Frequenz tritt dann der Nullstrahler immer mehr zurück, während die Glieder höherer Ordnung immer mehr bemerklich werden.

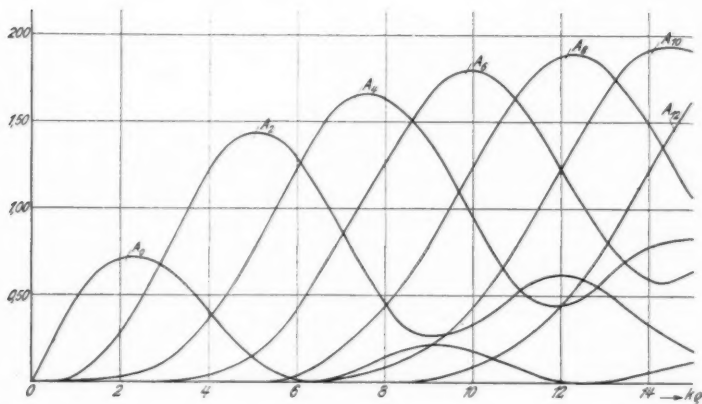


Fig. 3

Wenn man die Frequenz stetig steigert, so nähert sich für jeden speziellen Wert von $k\rho$ das Schallfeld dem eines Kugelstrahlers bestimmter Ordnung an, während die niedrigeren Ordnungen schon wieder zurücktreten und die höheren sich erst allmählich bemerkbar machen.

Um die Verhältnisse besser zu veranschaulichen, sind in Fig. 4 als Ordinaten aufgetragen die absoluten Beträge von $A_{2\nu}(k\rho)$ und als Abszissen die Ordnungszahlen 2ν . Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Ordinatenwerte untereinander durch Kurven verbunden. Diese Kurven würden dann die Abhängigkeit der $A_{2\nu}$ von der Ordnung für die konstanten Argumente $k\rho = 5, 8, 11, 17$ darstellen, obgleich

diese Funktionen bisher nur für ganzzahlige gerade Ordnungswerte definiert sind. Man erkennt jedenfalls aus der Figur, daß die Entwicklungskoeffizienten bei der Entwicklung nach Kugelfunktionen ein absolutes Maximum haben, und daß dieses Maximum bei einer um so höheren Ordnung liegt, je größer bei gleichem Membranradius die Frequenz ist. Bemerkenswert ist ferner das Teilmaximum bei niederen Ordnungszahlen.

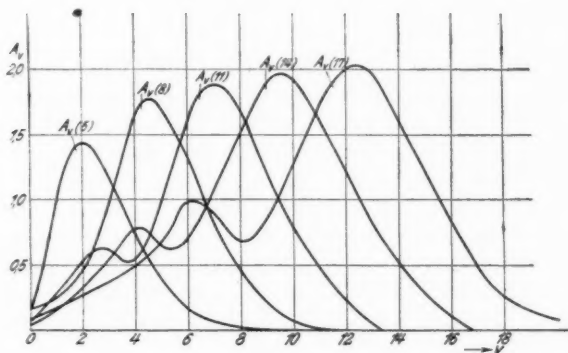


Fig. 4

Nach (2) und (4) wird:

$$(20) \quad \left\{ \varphi = v_0 \varrho \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{A_{2\nu}(k \varrho) P_{2\nu}(\cos \vartheta)}{k r} \left[R_{2\nu - \frac{3}{2}}(k r) \sin(\omega t - k r) - R_{2\nu - \frac{1}{2}}(k r) \cos(\omega t - k r) \right] \right.$$

oder

$$\varphi = -v_0 \varrho \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{A_{2\nu}(k \varrho) P_{2\nu}(\cos \vartheta)}{\sqrt{k r}} \left[J_{2\nu + \frac{1}{2}}(k r) \sin \omega t + J_{-2\nu - \frac{1}{2}}(k r) \cos \omega t \right]$$

$$\varphi = -v_0 \varrho \sqrt{\frac{\pi}{2 k r}} \sqrt{B_1^2 + B_2^2} \sin(\omega t + \psi),$$

2*

worin:

$$B_1 = \sum_{v=0}^{\infty} A_{2v}(k\rho) P_{2v}(\cos \vartheta) J_{2v + \frac{1}{2}}(kr)$$

$$B_2 = \sum_{v=0}^{\infty} A_{2v}(k\rho) P_{2v}(\cos \vartheta) J_{-2v - \frac{1}{2}}(kr)$$

und

$$\psi = \arctg \frac{B_2}{B_1}$$

ist.

Nach dieser Formel kann man das Geschwindigkeitspotential und damit Druck und Geschwindigkeit nach Amplitude und Phase in jedem Punkt des Schallfeldes berechnen, der außerhalb einer Kugeloberfläche mit dem Radius ρ und dem Anfangspunkt als Mittelpunkt liegt. Hierbei zeigt es sich, daß die Güte der Konvergenz der Reihe hauptsächlich durch die Größe von $k\rho$, d. h. durch die Größe des Membranradius im Verhältnis zur Wellenlänge beeinflußt wird, während die Größe des Aufpunktabstandes r vom Membranmittelpunkt keinen erheblichen Einfluß auf die Güte der Konvergenz hat. Je höher bei konstantem Membranradius die Frequenz wird, um so mehr Glieder müssen in der Entwicklung (20) berücksichtigt werden, wie ja auch aus der Fig. 4 hervorgeht.

In den Diagrammen der Figg. 5, 6 und 7 ist die Amplitude des Geschwindigkeitspotentials: $\sqrt{B_1^2 + B_2^2}$ in Abhängigkeit von ϑ in Prozenten der Maximalamplitude aufgetragen, und zwar:

in Fig. 5 für $kr = 10$, $k\rho = 5$,

in Fig. 6 für $kr = 10$, $k\rho = 8$,

in Fig. 7 für $kr = 20$, $k\rho = 17$.

Ferner sind in Fig 8 für den Fall $kr = 20$, $k\rho = 17$ die Größen B_1 und B_2 selbst und der Phasenwinkel ψ in Abhängigkeit von ϑ angegeben.

Für die in den Figuren darstellbare Genauigkeit sind in den Reihenentwicklungen 3, bzw. 5, bzw. 10 Glieder zu berücksichtigen. In Fig. 5 und 6 sind ferner als gestrichelte Kurven die nach der Airyschen Beugungsformel in der Stenzelschen Form ermittelten Amplituden eingetragen.

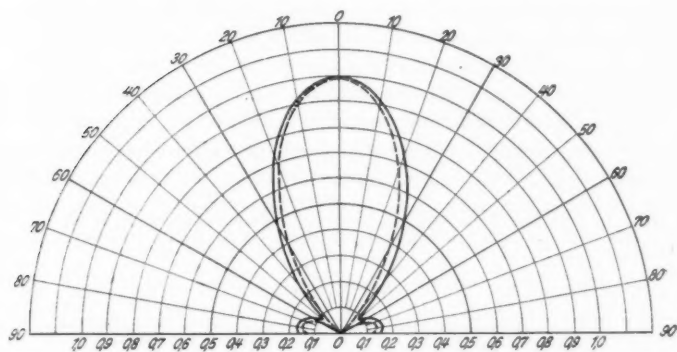


Fig. 5

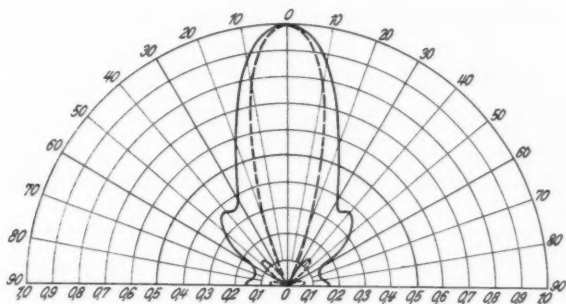


Fig. 6

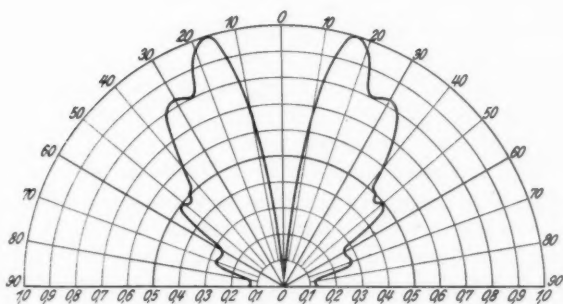


Fig. 7

Dieser Formel lag, wie bereits erwähnt, die Annahme zugrunde, daß der Aufpunkt so weit von der Membran entfernt ist, daß die Verbindungslinien zu den verschiedenen Membranpunkten als parallel angesehen werden können. Im Falle der Fig 5 ist die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven für größere Amplitudenwerte recht gut, obgleich in diesem Fall der Aufpunktsabstand nur gleich dem doppelten Membranradius ist. Bei kleineren Amplituden ist der Unterschied aber doch recht beträchtlich. Allgemein liegen die wirklichen Abweichungen

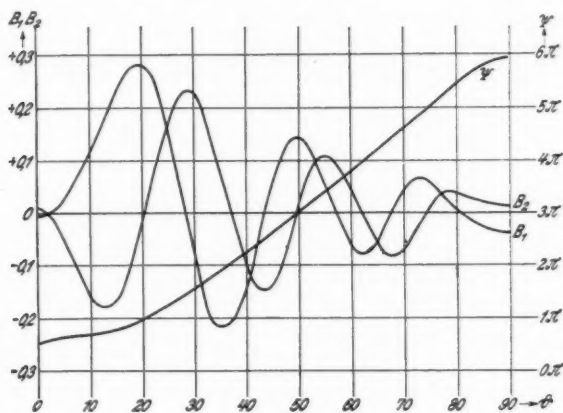


Fig. 8

von der Airyschen Beugungsformel in folgendem: Nach dieser Formel, die ja in beliebig großem Abstand von der Membran streng gültig wird, muß bei größeren Werten von $k\rho$ für um so zahlreichere Werte von θ , je größer $k\rho$ ist, die Amplitude verschwinden. Wir sehen, daß das für endliche Aufpunktsabstände nicht der Fall ist.

Noch weniger günstig ist die Übereinstimmung in Fig. 6, die für noch geringeren Aufpunktsabstand im Verhältnis zur Membrangröße gerechnet ist; hier haben die beiden Kurven nur noch entfernte Ähnlichkeit miteinander. Schließlich ist in Fig. 7 ein Fall gewählt, bei dem wir uns auf der Mittelnormale in der Nähe eines absoluten Minimums befinden, wo

vollständige Auslöschung eintritt. Wir sind hier nach optischen Analogien nicht mehr im Gebiet der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen, sondern haben vielmehr Resultate zu erwarten, die etwa den Fresnelschen Beugungserscheinungen entsprechen. In diesem Fall ist die aus der Airyschen Beugungsformel hervorgehende Kurve nicht eingezeichnet, da man von vornherein keinerlei Übereinstimmung erwarten kann.

7. Die Airysche Beugungsformel als erste Näherung

Wir wollen nunmehr feststellen, durch welche Annäherung aus der hier gegebenen Rechnung die Airysche Beugungsformel herzuleiten ist. Man wird daraus dann auch eine bessere Fehlerabschätzung gewinnen können, als dies aus der direkten Ableitung der Airyschen Beugungsformel möglich ist.

Aus den Definitionsgleichungen für die Lommelschen Polynome (4a) erkennt man, daß für große Werte des Arguments:

$$R_{2\nu, \frac{1}{2}}(kr) = (-1)^\nu, \quad R_{2\nu-1, \frac{3}{2}}(kr) = 0$$

ist. Setzt man dies in (20) ein, so läßt sich die Reihe summieren. Wenn man nämlich gleichzeitig den Wert von $A_{2\nu}(k\rho)$ aus (7) einsetzt und die Reihenfolge von Summe und Integral vertauscht, so erhält man:

$$\varphi = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2v_0 \cos(\omega t - kr)}{kr} \int_0^\infty \frac{\cos kr_0 - \cos k\sqrt{r_0^2 + \varrho^2}}{\sqrt{kr_0}} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \left(2\nu + \frac{1}{2}\right) J_{2\nu+\frac{1}{2}}(kr_0) P_{2\nu}(\cos \vartheta) dr_0.$$

Die Integration ist hierin, wie auch früher, über Werte von r auf der Mittelnormalen der Membran zu erstrecken; diese Werte sind hier für den Augenblick mit r_0 bezeichnet, um Verwechslungen mit dem allgemeinen Radiusvektor r zu vermeiden.

Es ist nun¹⁾:

$$\sqrt{\frac{2\pi}{kr_0}} \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \left(2\nu + \frac{1}{2}\right) P_{2\nu}(\cos \vartheta) J_{2\nu+\frac{1}{2}}(kr_0) = \cos(kr_0 \cos \vartheta).$$

1) N. Nielsen, Handb. d. Theorie d. Cylinderfunktionen, Leipzig 1904, S. 277.

Also

$$\varphi = -\frac{2}{\pi} \frac{v_0 \cos(\omega t - kr)}{kr} \int_0^{\infty} \cos(kr_0 \cos \vartheta) \cdot (\cos kr_0 - \cos k\sqrt{r_0^2 + \varrho^2}) dr_0.$$

Setzen wir hierin:

$$\cos(kr_0 \cos \vartheta) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{-\frac{1}{2}}(kr_0 \cos \vartheta)}{(kr_0 \cos \vartheta)^{-\frac{1}{2}}}$$

und nach (8):

$$\cos kr_0 - \cos k\sqrt{r_0^2 + \varrho^2} = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\mu} (k\varrho)^{2\mu}}{2^{\mu} \mu!} \frac{J_{\mu-\frac{1}{2}}(kr_0)}{(kr_0)^{\mu-\frac{1}{2}}},$$

so wird:

$$\varphi = \frac{v_0 \cos(\omega t - kr)}{kr} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\mu} (k\varrho)^{2\mu}}{2^{\mu} \cdot \mu! k^{\mu-1}} \sqrt{\cos \vartheta} \cdot \int_0^{\infty} \frac{J_{\mu-\frac{1}{2}}(kr_0) J_{-\frac{1}{2}}(k \cos \vartheta \cdot r_0)}{r_0^{\mu-1}} dr_0.$$

Für dies Integral finden wir bei Watson¹⁾:

$$\int_0^{\infty} \frac{J_{\mu-\frac{1}{2}}(kr_0) J_{-\frac{1}{2}}(k \cos \vartheta \cdot r_0)}{r_0^{\mu-1}} dr_0 = \frac{k^{\mu-\frac{3}{2}}}{\sqrt{k \cos \vartheta} \cdot 2^{\mu-1} (u-1)!} {}_2F_1\left(1-\mu, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \cos^2 \vartheta\right).$$

Wenn wir diese hypergeometrische Reihe als Potenzreihe von $\cos^2 \vartheta$ hinschreiben, so erkennen wir, daß sie mit dem Gliede der Ordnung $\mu-1$ abbricht, und wir erhalten nach dem binomischen Satze:

$${}_2F_1\left(1-\mu, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \cos^2 \vartheta\right) = (\sin^2 \vartheta)^{\mu-1}.$$

1) G. N. Watson, a. a. O., S. 401.

Das ergibt:

$$\int_0^{\infty} \frac{J_{\mu - \frac{1}{2}}(kr_0) J_{-\frac{1}{2}}(k \cos \vartheta \cdot r_0)}{r_0^{\mu - 1}} dr_0 = \frac{k^{\mu - 2} (\sin^2 \vartheta)^{\mu - 1}}{\sqrt{\cos \vartheta} 2^{\mu - 1} (\mu - 1)!}$$

und:

$$\varphi = \frac{\varrho^2 v_0 \cos(\omega t - kr)}{r} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\mu} (k \varrho \sin \vartheta)^{2\mu - 2}}{2^{2\mu - 1} \cdot \mu! (\mu - 1)!}.$$

Wenn man in der Summe $\mu = \nu + 1$ setzt, so ergibt sich nach einfacher Umformung:

$$\varphi = - \frac{\varrho^2 v_0 \cos(\omega t - kr)}{r} \frac{1}{2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu} (k \varrho \sin \vartheta)^{2\nu}}{2^{2\nu} \cdot \nu! (\nu + 1)!}$$

und hierfür kann man schreiben¹⁾:

$$(21) \quad \varphi = - \frac{\varrho^2 v_0}{r} \frac{J_1(k \varrho \sin \vartheta)}{k \varrho \sin \vartheta} \cos(\omega t - kr),$$

und damit haben wir einen Ausdruck erhalten, der der Airyschen Beugungsformel in der Stenzelschen Form²⁾ entspricht. Man kann also im einzelnen Fall aus der Größe der Lommelschen Polynome $R_{2\nu - 1, \frac{3}{2}}(kr)$ und $R_{2\nu, \frac{1}{2}}(kr)$

in Verbindung mit den Entwicklungskoeffizienten $A_{2\nu}(k \varrho)$ den Fehler abschätzen, den man bei Anwendung der Airyschen Beugungsformel begeht.

Für die Funktionen $A_{2\nu}(x)$ ergibt sich aus (20) und (21) folgende Beziehung:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} A_{2\nu}(x) P_{2\nu}(\cos \vartheta) = \frac{J_1(x \sin \vartheta)}{\sin \vartheta}.$$

Für die Ermittlung der Phasenbeziehungen im Schallfeld eignet sich die Formel (21) weniger; denn hiernach dürften auf einer Kugeloberfläche nur Phasenwinkel auftreten, die um 180° voneinander verschieden sind. Aus der Kurve der Fig. 8, die die wirklichen Verhältnisse angenähert wiedergibt, sehen wir aber, daß das keineswegs der Fall ist.

1) Vgl. z. B. E. Jahnke u. F. Emde, a. a. O., S. 90.

2) H. Stenzel, a. a. O., S. 251.

8. Berechnung der abgestrahlten Leistung

Wir wollen schließlich noch unsere Resultate benutzen, um die Leistung zu berechnen, die insgesamt von der Kolbenmembran abgestrahlt wird. Die Leistung, die durch eine die Schallquelle einschließende Kugeloberfläche hindurchtritt, ergibt sich dadurch, daß man die Druckänderung in einem Punkt der Kugeloberfläche mit der entsprechenden Normalgeschwindigkeit multipliziert und über die Kugel integriert. Es ist also die mittlere Leistung in einer Periode:

$$L = \frac{1}{T} \int dt \int \int \delta p \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\psi.$$

Darin ist T die Periodendauer, $\delta p = -s \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ die Druckänderung, s die Luftdichte, $\frac{\partial \varphi}{\partial r}$ die Normalgeschwindigkeit, r , φ und ψ räumliche Polarkoordinaten. Vorstehendes Integral hat Lord Rayleigh¹⁾ ausgewertet. Man kann das aber mit den von uns eingeführten Bezeichnungen formal vielleicht noch etwas übersichtlicher machen, wie im folgenden angedeutet werden soll. Setzt man nämlich:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr)}{\sqrt{k}r} = f_{2\nu}(kr) = \alpha_{2\nu}(kr) + i\beta_{2\nu}(kr) \\ \text{und} \\ \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{H_{2\nu + \frac{1}{2}}^{(2)}(kr)}{\sqrt{k}r} \right) = F_{2\nu}(kr) = \alpha'_{2\nu}(kr) + i\beta'_{2\nu}(kr), \end{array} \right.$$

so findet man nach (2) die reellen Anteile von $\dot{\varphi}$ und $\partial \varphi / \partial r$ leicht:

$$\operatorname{Re}(\dot{\varphi}) = -\omega \sum_{\nu=0}^{\infty} a''_{2\nu} P_{2\nu}(\cos \vartheta) (\alpha_{2\nu} \cos \omega t - \beta_{2\nu} \sin \omega t)$$

$$\operatorname{Re}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right) = -\sum_{\nu=0}^{\infty} a''_{2\nu} P_{2\nu}(\cos \vartheta) (\alpha'_{2\nu} \sin \omega t + \beta'_{2\nu} \cos \omega t).$$

Wenn wir jetzt das Integral: $\int \int \dot{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial r} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\psi$ über die Kugeloberfläche bilden, so ist die Integration über ψ von

1) Lord Rayleigh, Theory of Sound, Bd. II, § 327.

0 bis 2π zu erstrecken, liefert also den Faktor 2π . Die Integration über ϑ geht von 0 bis π ; setzt man also für den Augenblick $\cos \vartheta = x$, so ergeben sich, wenn man das Produkt $\dot{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial r}$ bildet und gliedweise integriert, Integrale von der Form:

$$\int_0^\pi P_{2\nu}(\cos \vartheta) P_{2\mu}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^{+1} P_{2\nu}(x) P_{2\mu}(x) dx,$$

und diese Integrale verschwinden auf Grund der bekannten Orthogonalitätseigenschaften der Legendreschen Polynome sämtlich für $\nu \neq \mu$ und ergeben für $\nu = \mu$ den Wert: $\frac{2}{4\nu + 1}$. Ähnliche Orthogonalitätsbeziehungen gelten für die Kreisfunktionen; es fallen also bei der Integration über t die Glieder mit $\sin \omega t \cos \omega t$ fort, während die Glieder mit $\sin^2 \omega t$ und $\cos^2 \omega t$ den Faktor $\frac{1}{2}$ ergeben. Man erhält also:

$$L = -s \cdot 2\pi \omega r^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a_{2\nu}''^2}{4\nu + 1} (\alpha_{2\nu} \beta_{2\nu}' - \alpha_{2\nu}' \beta_{2\nu}).$$

Nun findet man aus (22) leicht mit Hilfe der bekannten Beziehungen zwischen den Hankelschen und den Besselschen Funktionen:

$$\alpha_{2\nu}(kr) = \frac{J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}}, \quad \beta_{2\nu}(kr) = \frac{J_{-2\nu - \frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{kr}},$$

$$\alpha_{2\nu}'(kr) = \frac{1}{r\sqrt{kr}} \left[2\nu J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) - kr J_{2\nu + \frac{3}{2}}(kr) \right],$$

$$\beta_{2\nu}'(kr) = \frac{1}{r\sqrt{kr}} \left[2\nu J_{-2\nu - \frac{1}{2}}(kr) + kr J_{-2\nu - \frac{3}{2}}(kr) \right].$$

Es wird also:

$$\begin{aligned} \alpha_{2\nu} \beta_{2\nu}' - \beta_{2\nu} \alpha_{2\nu}' &= \frac{1}{r} \left[J_{2\nu + \frac{3}{2}}(kr) J_{-2\nu - \frac{1}{2}}(kr) \right. \\ &\quad \left. - J_{2\nu + \frac{1}{2}}(kr) J_{-2\nu - \frac{3}{2}}(kr) \right] = -\frac{2}{\pi k r^2} \end{aligned}$$

nach einer bekannten Formel für Besselsche Funktionen.¹⁾ Schließlich kommt also:

$$L = 4s c \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a_{2\nu}''^2}{4\nu+1}.$$

Eine Summierung dieser Reihe mit Benutzung der Formel (19) erweist sich als untunlich, weil bei Zusammenfassung nach Besselschen Funktionen gleicher Ordnung die einzelnen Teilreihen nicht konvergieren. Wir müssen daher auf die Reihenentwicklungen (9) zurückgreifen. Wir wollen uns damit begnügen, das Resultat, das schon anderweitig bekannt ist, durch Berechnung der ersten Glieder der resultierenden Reihe ohne strengen Beweis zu verifizieren. Das ist deshalb leicht möglich, weil, wie wir oben gesehen haben, die Reihen für die Funktionen $a_{2\nu}''$ mit um so höheren Potenzen beginnen, je höher die Ordnung 2ν ist. Für die ersten Glieder der resultierenden Reihe tragen also nur wenige Teilreihen bei. Wir finden so:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{a_{2\nu}''^2}{4\nu+1} = v_0^2 \varrho^2 \frac{\pi}{4} \left[\frac{(k\varrho)^2}{2!} - \frac{(k\varrho)^4}{2!3!} + \frac{(k\varrho)^6}{3!4!} - \frac{(k\varrho)^8}{4!5!} + \dots \right].$$

In gleicher Weise beginnt die Reihenentwicklung von: $1 - \frac{J_1(2k\varrho)}{k\varrho}$. Demnach ist also die gesamte von unserer Kolbenmembran abgestrahlte Leistung:

$$L = cs \pi \varrho^2 v_0^2 \left[1 - \frac{J_1(2k\varrho)}{k\varrho} \right].$$

Aus der von Rayleigh aufgestellten Kraftgleichung für die kreisförmige Kolbenmembran kann man die abgestrahlte Leistung leicht unmittelbar errechnen.²⁾ Man erhält die Hälfte des hier ermittelten Wertes. Das wird dadurch verständlich, daß wir es ja hier mit einem idealisierten Strahler zu tun haben, der nach beiden Seiten strahlt, während der Berechnung von Rayleigh nur das Schallfeld auf einer Seite einer unendlich ausgedehnten starren Wand, in der die Membran angeordnet ist, zugrunde liegt.

1) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, S. 165.

2) Lord Rayleigh, Theory of Sound, Bd. II, § 302 und Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, Bd. VIII, S. 115, Berlin 1927; vgl. auch H. Riegger, Wiss. Veröff. aus dem Siemenskonzern, Bd. III 2. S. 67. 1924.

9. Experimenteller Teil

Es wurde der Versuch unternommen, festzustellen, inwieweit sich die in den Figg. 5, 6, 7 angegebenen Richtwirkungsdiagramme mit den vorhandenen Mitteln experimentell bestätigen ließen. Hierfür stand als Schallquelle zur Verfügung ein Großblatthaller, für dessen Überlassung ich der Firma Siemens & Halske zu Dank verpflichtet bin. Das Aufnahmehochmikrophon mußte klein gewählt werden, um punktweise Aufnahme im Schallfeld möglichst weitgehend anzunähern. Es wurde hierzu ein kleines Kondensatormikrophon mit den äußeren Abmessungen: 2,1 cm Durchmesser, 1,0 cm Tiefe verwandt; die

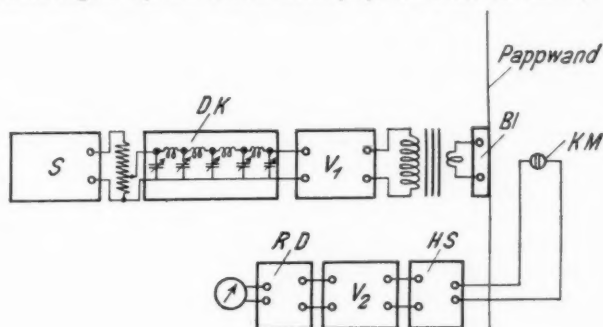


Fig. 9

wirksame Aufnahmeffläche des Mikrophons hatte 1 cm Durchmesser.

Die Erregung des Lautsprechers erfolgte durch einen Schwebungstonsender (S), hinter dem zur Unterdrückung der Obertöne eine viergliedrige Drosselkette (DK) mit variablen Kondensatoren zur Einstellung verschiedener Grundfrequenzen angeordnet war. Über ein Potentiometer zum Einstellen der erforderlichen Lautstärke ging es über einen vierstufigen Verstärker (V_1) mit einer Endstufe, bestehend aus zwei parallel geschalteten RV-218-Röhren, zum Großblatthaller (Bl). Die Schaltung ist in Fig. 9 angegeben. Das Kondensatormikrophon (KM) befand sich in der von Riegger¹⁾ angegebenen

1) H. Riegger, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, Bd. 3, H. 2, S. 67, 1924.

bekannten Hochfrequenzschaltung (HS) mit Hochfrequenzsenderrohr und Gleichrichterrohr. Die hieraus entnommenen niederfrequenten Ströme wurden nach Verstärkung in einem fünfstufigen Widerstandsverstärker (V_2) mit einem geeichten Röhrendetektor (RD) gemessen.

Die Aufnahme fand in einem Raume statt, dessen Wände, Decken und Boden stark mit schallabsorbierenden Körpern zur Vermeidung von Schallreflexionen verkleidet sind. Die Anordnung wurde so getroffen, daß der Teil des Raumes, in dem das Mikrophon sich befand, vollständig von dem anderen Teil durch eine Wand getrennt wurde. In einen entsprechenden Ausschnitt der Wand wurde der Großblatthaller eingefügt. Die Konstruktion dieses Lautsprechers und die Notwendigkeit, die wirksame strahlende Fläche auf einen Kreis zu beschränken, brachte es mit sich, daß die Membran dann nicht in der Ebene der Wand, sondern etwa 1,5 cm dahinter lag. In dem eigentlichen Aufnahmeraum vor der Wand befand sich bei der Messung nichts als die beschriebene kleine Mikrophonkapsel; auch die Hochfrequenzschaltung stand hinter der Wand. Als Material für die Wand wurde feste Pappe von 0,5 cm Stärke gewählt. Die Wand ist dann keineswegs als starr anzusehen, wie den Voraussetzungen entsprochen hätte, und es war deshalb damit zu rechnen, daß sich infolge dieses Mißstandes Abweichungen von den nach der Theorie zu erwartenden Resultaten ergeben würden. Es zeigte sich aber, daß, wenigstens bei niedrigeren Frequenzen, Schwingungen von dieser Pappwand nur von den dem Lautsprecher unmittelbar benachbarten Teilen merkbar ausgingen, was durch geeignete Maßnahmen eingeschränkt werden konnte.

Entsprechend der Größe der Blatthallermembran von 53×53 cm wurde der Radius der wirksamen strahlenden Kreisfläche $\varrho = 25$ cm gewählt. Man erhält dann entsprechend den Annahmen, die den Figg. 5, 6 und 7 zugrunde liegen:

für $kr = 10$, $k\varrho = 5$:	$k = 0,2$, $n = 1082$ Hertz, $r = 50$ cm
für $kr = 10$, $k\varrho = 8$:	$k = 0,32$, $n = 1733$ Hertz, $r = 31$ cm
für $kr = 20$, $k\varrho = 17$:	$k = 0,68$, $n = 3680$ Hertz, $r = 29$ cm.

Unter diesen Bedingungen wurden die Messungen vorgenommen, deren Resultate in den Figg. 10, 11, 12 aufgetragen sind. Es sind hier nur die Messungen in einem Quadrant wieder-

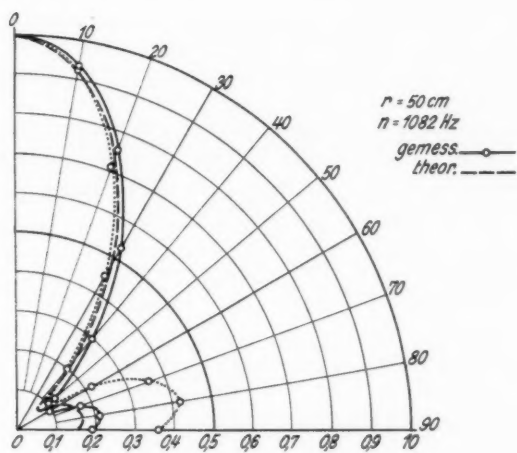


Fig. 10

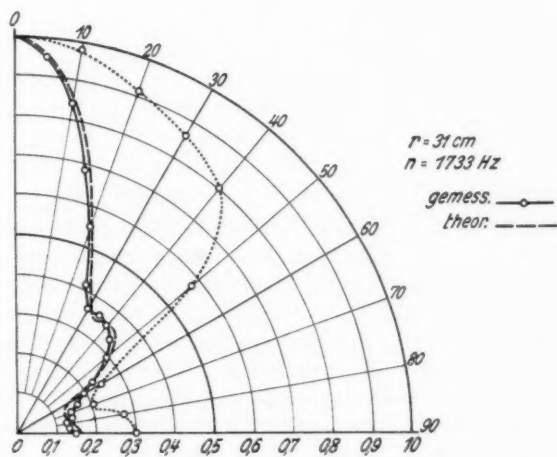


Fig. 11

gegeben. Es zeigte sich nämlich, daß die Mittelnormale der Membran tatsächlich als Symmetrieachse angenommen werden kann; insbesondere hatten die Unsymmetrien, die in der Wellung der Membran liegen, keinen Einfluß auf die Messungen. Die gestrichelten Kurven sind die theoretisch ermittelten. Die eingezeichneten Meßpunkte der experimentell gefundenen Kurven wurden durch Mittelung über mehrere Meßreihen gewonnen. Als Beispiel dafür sind die Werte der sechs Meßreihen, die

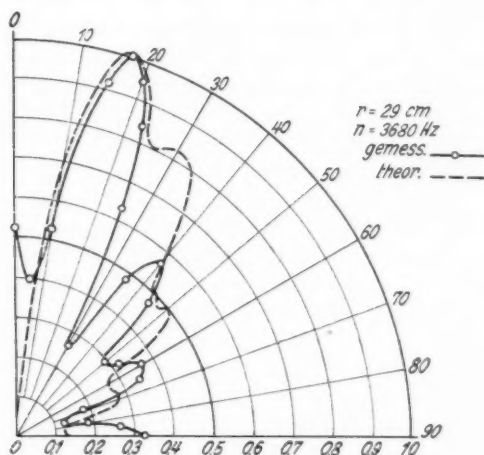


Fig. 12

der Fig. 11 entsprechen, in folgender Tabelle zusammengestellt. Die einzelnen Meßreihen sind voneinander unabhängig; es wurden darin jedesmal die Werte für $\vartheta = 0$ auf Eins reduziert. Die verschiedenen Messungen an den gleichen Punkten streuen etwas, was wohl zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß die Genauigkeit der örtlichen Aufstellung des Mikrophons, das an Drähten aufgehängt wurde, nicht sehr groß war. Außerdem lassen sich bei der Umstellung des Mikrophons Änderungen der Kapazität der Zuleitungen zum Mikrophon auch bei größter Sorgfalt nicht ganz vermeiden. Da die Kapazität des verwendeten Mikrophons nur klein ist, in Größenordnung von

Tabelle 1

ϑ°	Meßreihe Nummer						Mittelwert
	1	2	3	4	5	6	
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	0,945	0,940	0,962	0,934	0,960	0,967	0,951
10	0,812	0,842	0,862	0,853	0,827	0,860	0,843
15	0,638	0,654	0,712	0,669	0,724	0,725	0,687
20	0,508	0,522	0,577	0,567	0,575	0,575	0,554
25	0,391	0,404	0,438	0,405	0,433	0,433	0,417
30	0,326	0,368	0,385	0,353	0,378	0,383	0,365
35	0,326	0,382	0,369	0,353	0,370	0,392	0,365
40	0,326	0,342	0,354	0,338	0,370	0,367	0,349
45	0,315	0,331	0,338	0,324	0,347	0,333	0,331
50	0,261	0,294	0,308	0,294	0,315	0,325	0,299
55	0,212	0,228	0,231	0,221	0,252	0,233	0,229
60	0,176	0,184	0,193	0,184	0,205	0,217	0,193
65	0,156	0,184	0,177	0,169	0,158	0,175	0,170
70	0,143	0,162	0,154	0,140	0,142	0,133	0,146
75	0,130	0,147	0,146	0,147	0,134	0,158	0,144
80	0,124	0,118	0,123	0,140	0,134	0,117	0,126
85	0,124	0,140	0,146	0,118	0,142	0,117	0,131
90	0,130	0,147	0,169	0,140	0,142	0,158	0,148

einigen Zentimetern, kann dessen Empfindlichkeit hierdurch etwas geändert werden.

Die Übereinstimmung, die mit den theoretisch gewonnenen Kurven schließlich erzielt werden konnte, ist für die Verhältnisse, die der Fig. 10 zugrunde liegen, als gut zu bezeichnen. Bei diesen Aufnahmen zeigte es sich, daß eine Verzerrung der erhaltenen Kurve durch die Wirkung eines Tones eintrat, der durch Ungleichförmigkeit der zur Speisung der Magnet-erregung des Blatthallers verwendeten städtischen Netzspannung entstand. Das wurde natürlich nur dadurch möglich, daß der Meßton zur Vermeidung von Übersteuerungen sehr leise gehalten wurde. Bei Erregung aus einer Akkumulatorenbatterie verschwand diese Störung, und es wurden die gezeichneten Kurven erhalten. Die Druckamplituden, die in der Nähe der Wand gemessen wurden, d. h. für Werte von ϑ , die zwischen 70° und 90° lagen, zeigten die größte prozentuelle Abweichung. Das rührte augenscheinlich davon her, daß die Pappwand durch mechanische Übertragung in der Nähe des Lautsprechers mit-schwang. Es wurden dann zunächst Resultate erhalten, wie sie die punktierte Kurve zeigt. Durch Belastung der Wand

an mehreren Stellen in der Nähe des Lautsprechers konnte dieser Effekt beseitigt werden.

Schon bei den Messungen zu Fig. 10, stärker aber noch bei denen zu Fig. 11 trat die Schwierigkeit zutage, die darin lag, die wirksame strahlende Fläche des Blatthallers, die ja bekanntlich quadratisch ist, auf eine Kreisfläche zu reduzieren. Es wurde zunächst versucht, die abzudeckenden Teile der Membran hinter dem Pappschild durch Filz zu bedecken und hiermit, natürlich ohne die Membran wesentlich zu belasten, die entstehenden Hohlräume auszufüllen. Trotzdem wurde noch aus diesen Höhlungen eine merkliche Energie abgestrahlt. Das Resultat einer solchen Messung gibt die punktierte Kurve in Fig. 11. Dies konnte nur dadurch beseitigt werden, daß die Öffnungen zwischen Membran und Pappwand durch Glaserkitt in feuchtem, ungehärtetem Zustand verklebt wurden. Die so erhaltenen Resultate stimmen mit der theoretischen, gestrichelten Kurve recht gut überein.

Bei den Aufnahmen, die mit der Frequenz 3680 Hertz gemacht wurden, konnte mit den verfügbaren Mitteln eine solche Übereinstimmung nicht erzielt werden. Die erhaltenen Kurven, Fig. 12, zeigen zwar auch, daß die Druckschwankungen auf der Mittelnormalen in dem gewählten Abstand kleiner sind als zu beiden Seiten der Mittelnormalen. Die gemessene Kurve hat aber statt des zu erwartenden tiefen Minimums hier ein Teilmaximum. Die anderen Maxima sind zum Teil etwas verschoben. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die Maßnahmen zur Verhinderung der Schallübertragung von den abgedeckten Teilen der Membran nicht mehr ausreichend waren. Auch war es hier nicht mehr möglich, die Wirkungen des Mitschwingens von Teilen der Pappwand so weit herunterzudrücken wie bei den anderen Messungen. Wenn die Wand gar nicht beschwert wurde, ergaben sich allerdings noch größere Verzerrungen für Werte von ϑ zwischen 70 und 90°, ähnlich wie in Fig. 10 angedeutet. Zu erwägen ist auch die Möglichkeit, daß die Membran hier nicht mehr streng konphas geschwungen hat, daß sich vielmehr eine gewisse Unterteilung auf der Membran eingestellt hat, derart, daß einzelne Stücke Phasendifferenzen gegeneinander bei ihrer Schwingung hatten. Diese letzte Möglichkeit soll durch besondere Versuche noch eingehender geklärt werden.

Zusammenfassung

Das Problem der Berechnung des Schallfeldes einer kreisförmigen Kolbenmembran, die in einer unendlich ausgedehnten starren Wand schwingt, wird als Eigenwertproblem aufgefaßt und das Geschwindigkeitspotential in jedem Punkt des Schallfeldes außerhalb einer Kugel mit einem Radius gleich dem der Membran durch Entwicklung nach Eigenfunktionen, d. h. nach Kugelfunktionen, berechnet.

Die Entwicklungskoeffizienten werden als Funktionen der Wellenlänge und des Membranradius dargestellt, und zwar einmal als unendliche Reihen und zweitens in geschlossener Form.

Die für Aufpunkte in großer Entfernung gültige Airysche Beugungsformel wird als erste Annäherung aus dem allgemeinen Resultat abgeleitet. Ferner wird die insgesamt von der Membran abgestrahlte Leistung berechnet und gezeigt, daß das Resultat mit dem auf anderem Wege von Lord Rayleigh erhaltenen übereinstimmt.

Schließlich werden Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die unternommen wurden, um die theoretisch gefundenen Richtwirkungsdiagramme experimentell zu bestätigen.

Ich danke der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaten und dem Elektro-Physikausschuß der Notgemeinschaft für die Mittel zur Besoldung einer technischen Hilfskraft.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität,
Februar 1930.

(Eingegangen 9. März 1930)

Quantitatives
zur Theorie der homöopolaren Bindung¹⁾

Von M. Delbrück

(Mit 2 Figuren)

Verschiedene Austauschintegrale der Heitler-London'schen Theorie der homöopolaren Bindung werden quantitativ untersucht und ihr analytischer Charakter wird studiert. Die Bindung von Li_2 wird untersucht. Die Verkleinerung der Bindungsenergie gegenüber H_2 ist ausschließlich darauf zurückzuführen, daß die Bindungselektronen $2s$ -Elektronen sind. Die Abstoßung der K -Schalen ist zu vernachlässigen.

Die quantenmechanische Theorie der chemischen Bindung²⁾ löst ihre Aufgabe auf folgende Weise: Zwei Atome, die sich in großem Abstand in wohldefinierten Quantenzuständen befinden, stellen, als *ein* System betrachtet, einen mehrfach entarteten Zustand dar. Beim Zusammenführen der Atome spaltet diese Energieentartung auf. Die Stärke der Aufspaltung mißt die Stärke der chemischen Bindungen und Nichtbindungen. Die Durchrechnung des Problems zerfällt in zwei Teile. Einen gruppentheoretischen und einen analytischen. Der gruppentheoretische ist allgemein und ohne Vernachlässigung stets durchführbar. Er liefert qualitativ viele Züge, die aus der Chemie bekannt sind, so daß man annehmen möchte, hier die sachgemäße Erklärung, z. B. der Elektronenpaarvorstellung gefunden zu haben. Allein, um dies zur Gewißheit zu machen, bedarf es mancher Voraussetzungen über die vorkommenden Energiegrößen, die sogenannten Austauschintegrale, und da diese nur mühsam oder gar nicht zu berechnen sind, hat man sich bisher mit Analogieschlüssen zum

1) Gekürzte Göttinger Dissertation.

2) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von W. Heitler, Phys. Ztschr. (im Erscheinen).

H_2 begnügt. In der vorliegenden Arbeit wird daher der Versuch gemacht, diese Voraussetzungen an einem weiteren Beispiel, Li_2 , zu prüfen und in den Anhängen werden Einzelheiten über den analytischen Charakter der Austauschintegrale vorgeführt. Das numerische Ergebnis bestätigt die bisherigen Vermutungen, abgesehen davon, daß der Einfluß der K -Schalen noch kleiner ist, als man wohl annahm. Die analytische Untersuchung zeigt jedoch gerade das Gegenteil: die Übereinstimmung kommt, nach der eingeschlagenen Methode (die genau das Schrödingersche Verfahren darstellt), in ganz undurchsichtiger Weise zustande, so daß keinerlei Verallgemeinerung erlaubt scheint. Es läßt sich zurzeit noch nicht sagen, ob dies bloß am Verfahren zur Ausrechnung der Integrale liegt, oder ob uns wirklich noch wesentliche Gesichtspunkte zur theoretischen Erfassung der Valenzchemie fehlen.

Es empfiehlt sich, sich zunächst im Anhang I mit dem Bezeichnungsschema der Funktionen und Integrale vertraut zu machen.

Hrn. W. Heitler danke ich bestens für die Anregung und Einführung in das Problem, sowie ihm und Hr. Prof. Born für wertvolle kritische Hilfe bei der Herstellung des Manuskripts.

§ 1. Die Berechnung des Li -Atoms

Wir betrachten den speziellen Fall des Li_2 im Grundzustand. Wir würden die Störungsenergie, die der chemischen Bindung entspricht, nach London¹⁾ getrennt von der inneratomaren Wechselwirkungen erhalten können, wenn wir die Eigenfunktionen der fertigen Atome geschlossen hinschreiben könnten. Dies ist nicht möglich. Gehen wir dagegen mit Heitler²⁾ von dem Fall aus, daß wir auch im Atom die Wechselwirkungen der Elektronen ganz vernachlässigen, so sind wir sehr weit von der wahren Lösung entfernt, die erste Näherung wird entsprechend ungenau und die vergleichsweise kleine Bindungsenergie geht ganz verloren.

Wir müssen daher zunächst das fertige Atom möglichst einfach approximieren. In dieser Richtung sind von verschiedenen

1) F. London, Ztschr. f. Phys. 46. S. 455. 1928.

2) W. Heitler, Ztschr. f. Phys. 47. S. 835. 1928.

Autoren zu verschiedenen Zwecken Versuche gemacht worden. Die meisten davon sind nicht handlich genug, um nachher im Molekül die wirkliche Durchführung zu gestatten. Schließlich erwies sich der folgende Weg als gangbar, der an das klassische Bild der *Abschirmung* anknüpft und von Hylleraas in ähnlichem Sinne verwandt wurde. Zunächst müssen wir die analytische Formulierung dieses Gedankens finden.

Wir beginnen mit einem Atom der Kernladung Z und zwei Elektronen. Der Energieoperator ist ¹⁾:

$$-\frac{1}{4Z^2} H = A_1 + A_2 + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{Zr_{12}}.$$

Hierin wird gewöhnlich das Glied $-\frac{1}{Z} \frac{1}{r_{12}}$ als Störungsglied H_1 genommen, da sich der Rest H_0 separieren und einzeln explizit integrieren läßt. Diese Störungsfunktion ist dauernd negativ. Wir können das umgehen, indem wir bemerken, daß die Gleichung ja auch separierbar und exakt lösbar ist für eine veränderte, abgeschirmte Kernladung, und schreiben demgemäß:

$$H_0 = A_1 + A_2 + (1-k) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

$$H_1 = k \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \frac{1}{Z} \frac{1}{r_{12}}.$$

Nun nimmt H_1 abwechselnd positive und negative Werte an, wird also im Mittel kleiner sein als vorher. Wir erhalten einen geeigneten Wert für k , wenn wir verlangen, daß die Störungsenergie erster Ordnung gerade verschwindet (nur für den Grundzustand, die geeignete Abschirmung hängt natürlich von dem zu approximierenden Zustand ab). Die Ausrechnung der betreffenden Integrale liefert hier die Störungsenergie ε :

$$\frac{1}{4Z^2} \varepsilon = 2k(1-k) \frac{1}{2} - \frac{1}{Z} \frac{5}{16} (1-k) = (1-k) \left(k - \frac{5}{16Z} \right)$$

$$\varepsilon = 0 \text{ liefert daher } k = \frac{5}{16Z}.$$

1) Wir folgen Hylleraas' dimensionsloser Schreibweise und setzen

$Rh = 1 \frac{a_H}{2Z} = 1$. Dann wird $\frac{8\pi^2 m}{h^2} = \frac{1}{4Z^2}$ und $e^2 = 4Z$ und unsere Gleichung nimmt die angegebene Form an. Dabei ist A der Laplacesche Operator, die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf das erste bzw. zweite Elektron. Vgl. Hylleraas, Ztschr. f. Phys. 48. S. 469. 1927.

Für He hat Hylleraas¹⁾ denselben Wert aus anderen Gründen als den geeignetsten gefunden. Mit diesem Wert von k können wir nun den Grundterm berechnen. Der Fehler in der Ionisierungsspannung beträgt dann 3,5 Volt oder 12 Proz. der zu errechnenden Größe.

Wir versuchen nun denselben Ansatz beim Li-Atom mit verschiedenen Abschirmungen für die K- und L-Schale. Dabei entsteht eine kleine Schwierigkeit: H_0 und H_1 sind nicht mehr in den Elektronen symmetrisch und das verhindert zunächst die Anwendung der gruppentheoretischen Berechnung der Störungsenergie. Schreiben wir nämlich

$$-H_0 = A_1 + A_2 + A_3 + (1-k)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_3}\right) + (1-l)\frac{1}{r_3},$$

$$-H_1 = k\left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_4}\right) + l\frac{1}{r_3} - \frac{1}{Z} \sum \frac{1}{r_{ik}},$$

so liefert uns eine Permutation P der Argumente in der E. F. von H_0 : $\Phi^E = \alpha(1)\alpha(2)\gamma(3)^2$ nicht wieder eine E. F. vor H_0 , sondern eine E. F. von

$$H_0^P = P \cdot H_0,$$

d. h. eine E. F. eines permutierten Operators, den wir H_0^P nennen. Außerdem sind die verschiedenen Φ^P nicht orthogonal zueinander. Die Situation ist aber exakt dieselbe, wie sie Heitler und London antrafen bei der Behandlung des H_2 -Moleküls, wo sich auch kein Störungspotential abtrennen läßt. Wir helfen uns so³⁾: wir wissen, daß die E. F., die uns inter-

1) Nämlich wirklich als Minimum des zugehörigen Variationsproblems, wenn man nur die durch den Parameter k gekennzeichneten Abschirmungsfunktionen als Konkurrenzfunktion zuläßt. Hylleraas, Ztschr. f. Phys. 54. S. 352. 1929.

2) Die Abkürzungen für die E. F. des Wasserstoffs und für die Integraltypen sind im Anhang I zusammengestellt und erklärt!

3) Der Trick ist, daß man nicht die Tatsache zu benutzen braucht: ψ_0 ist E. F. eines Operators

$$H_0 = H - H_1,$$

wo H_1 überall klein und H_0 angenähert gleich H ist, sondern nur, daß

$$(H - E_0)\psi_0$$

überall klein ist, d. h. es muß nur dort, wo H_1 nicht klein ist, ψ_0 klein sein. Dies trifft in unseren Fällen zu.

essiert, d. h. die E. F. des Li-Grundzustandes in der Nähe einer Linearkombination der Φ^P liegen muß:

$$\psi = \sum_P a^P \Phi^P + \dots$$

mit der Forderung

$$H \psi = E \psi.$$

Indem wir beide Seiten dieser Gleichung nach dem System der Φ^P entwickeln, erhalten wir durch Koeffizientenvergleich¹⁾:

$$\sum a_P (\Phi^R, H \Phi^P) = E \sum a_P (\Phi^R, \Phi^P).$$

Dies liefert als homogenes Gleichungssystem der a_P die Säkulargleichung für E

$$|(\Phi^{P-1} R, H \Phi^E) - E(\Phi^{P-1} R, \Phi^E)| = 0.$$

Diese Matrix muß reduziert werden. Sie liefert für Termsysteme, denen nur eine Wurzel der Säkulargleichung entspricht, den einfachen Ausdruck²⁾

$$E = \frac{\sum_P \chi^P (\Phi^P, H \Phi^E)}{\sum_P \chi^P (\Phi^P, \Phi^E)}.$$

Wir vereinfachen dies noch etwas, indem wir die Konstante „ungestörte“ Energie abziehen

$$(\Phi^P, H \Phi^E) = (\Phi^P, H_0 \Phi^E) + (\Phi^P, H_1 \Phi^E) = E_0 S_P + J_P.$$

Damit wird also

$$(1) \quad E = E_0 + \frac{\sum \chi^P J_P}{\sum \chi^P S_P} = E_0 + \varepsilon.$$

Da diese Betrachtung wörtlich auf Moleküle zu übertragen ist, haben wir hierin den gesuchten Mittelweg zwischen Heitlers und Londons Methode der Lösung des Störungsproblems.

Nun müssen wir zunächst sehen, ob wir wirklich mit

1) (f, g) bezeichnet das skalare Produkt von f und g :

$$\int \tilde{f}(x) g(x) dx.$$

2) Vgl. z. B. F. London, a. a. O., χ^P sind die Charaktere dieses Terms oder nach Dirac, die Quantenzahlen der Permutationsklassen. P. R. S. 123. S. 714. 1929.

Abschirmungszahlen ein brauchbares Modell des Li-Atoms erzielen können. Hier wird aus (1)¹⁾:

$$\varepsilon = \frac{J_E + J_P}{S_E + S_P}.$$

P ist dabei ein Austausch eines Elektrons in der K -Schale mit dem L -Elektron. J_E und J_P zerfallen gemäß H_1 in je 6 Summanden, von denen jedoch einige gleich sind. Es wird (vgl. Anhang I).

$$-J_E = 2k B_{a^2} + l B_{\gamma^2} - \frac{1}{Z} [C_{a^2, a^2} + 2C_{a^2, \gamma^2}],$$

$$\begin{aligned} -J_P = & k [B_{a^2} S_{a\gamma} + B_{a\gamma} S_{a\gamma}] + l B_{a\gamma} S_{a\gamma} \\ & - \frac{1}{Z} [2C_{a^2, a\gamma} S_{a\gamma} + C_{a\gamma, a\gamma}]. \end{aligned}$$

Die Forderung $\varepsilon = 0$ führt hier nicht zu einer Bestimmung von k und l einzeln. $J_E = J_P = 0$ ist nicht erfüllbar, wie leicht zu sehen ist, da $J_P = 0$ nicht dem angestrebten Näherungsmodell entspricht. Wir gehen daher so vor: wir entnehmen zunächst $k = \frac{5}{48}$ aus dem Li^+ -Modell, damit verschwindet das erste gegen das dritte Glied in J_E . Damit die beiden anderen sich kompensieren, muß l etwa den Wert $\frac{1}{2}$ haben. Das entspricht einer effektiven Kernladung $Z = 1,5$. Rein aus rechentechnischen Gründen verändern wir nun beide Zahlen ein wenig, so daß $\frac{1-k}{1-l} = 2$ wird. Wir nehmen:

für die K -Schale $k = \frac{2}{15}$ effektive Kernladung 2,6

für die L -Schale $l = \frac{1}{30}$ effektive Kernladung 1,3.

Der richtige Wert des vollen Grundterms von Li (Summe der drei Ionisationen) ist experimentell nur sehr ungenau bekannt. Wir gewinnen aber eine scharfe Kontrolle für den Wert unseres Verfahrens, wenn wir die erste Ionisierung als Differenz der nach unserem Verfahren berechneten Werte von Li^+ und Li mit der Erfahrung (5,7 Volt) vergleichen. Wir erhalten:

1) Wir geben hier nur das Resultat der Ausrechnung, weil wir später beim Li_2 Gelegenheit haben, ein Beispiel durchzurechnen.

Li^+	$E_0 =$	14,44	
Li	$E_0 =$	13,94	
	$\epsilon = +$	0,79	= 10 Volt
	$E =$	14,73	
<hr/>			
$\text{Li} - \text{Li}^+ =$	0,29	= 3,9 Volt	
Gemessen =		5,7 Volt	
		Fehler 1,8 Volt	

Der Fehler ist zwar noch beträchtlich, aber doch nur 2 Proz. des Gesamteigenwertes, so daß wir unser Abschirmungsmodell als hinreichenden Ausgangspunkt betrachten können.

§ 2. Das Lithium-Molekül

Wir nehmen nun die Atomeigenfunktionen gemäß § 1 und berechnen mit ihrer Hilfe die Wechselwirkung zweier Atome. Zunächst haben wir nachzusehen, was die gruppentheoretische Zerlegung in Austauschintegrale uns sagt.

Zwei Li-Atome im Grundzustand können, genau wie zwei H-Atome, auf zwei Arten wechselwirken. Im einen Fall entsteht ein Triplettterm, im anderen ein Singulettterm. Die zugehörigen Partitionen der Zahl 6 sind

$$\text{Singulett: } 6 = 2 + 2 + 2$$

$$\text{Triplett: } 6 = 2 + 2 + 1 + 1.$$

Die Charaktere des Singulettterms sind bereits von Heitler¹⁾ berechnet worden. Die des Triplets ergeben sich durch ganz analoge Rechnungen.

Für die Störungsenergie ergibt sich exakt wieder

$$\epsilon = \frac{\sum x^P J_P}{\sum x^P S_P}$$

mit einer analogen Bedeutung von J_P, S_P . Die Summe ist über die ganze Permutationsgruppe der 6 Elektronen, also über 720 Elemente zu erstrecken. Sie vereinfacht sich aber aus folgenden Gründen:

1) W. Heitler, Z. f. Phys. 46. S. 47. 1927.

1. Von den J_P, S_P werden alle diejenigen von kleinerer Größenordnung, bei denen P eine Vertauschung von mehr als zwei Zellen bewirkt. (Da die Zellen näherungsweise orthogonale Funktionen sind). Alle diese Permutationen lassen wir fort.

2. Die Integrale J_P und S_P sind nicht alle verschieden, da ja z. B. eine Vertauschung zweier K -Elektronen eines Atoms die E.F. nicht ändert. Allgemein sind diejenigen J_P einander gleich, deren P die gleiche Zellenpermutation hervorruft.

3. Der Charakter ist eine Klassenfunktion. χ^P ist also gleich für alle Permutationen der gleichen Klasse.

ε erscheint also schließlich als Summe von „Zwei-Zellen“-Austauschintegralen mit ganzzahligen Koeffizienten. Diese Koeffizienten bestimmen wir, indem wir in jeder Permutationsklasse nachsehen, wieviel Permutationen sie enthält, die z. B. die Zellenpermutation $\alpha \longleftrightarrow \beta$ ergeben. Innerhalb jeder Klasse haben wir mit einem konstanten Faktor, dem Charakter χ^P , zu multiplizieren und über alle Klassen zu summieren. So entsteht der Koeffizient eines „Zwei-Zellen“-Austauschintegrals.

Die folgende Tabelle führt den angegebenen Abzählungsprozeß aus:

Permutationsklasse \ Zellaus- tausch	E	$\alpha \gamma$	$\alpha \beta$	$\alpha \delta$	$\gamma \delta$	$\chi^{2+2+1+1}$	χ^{2+2+2}
(12)	2	2	4	2	1	-3	-1
(123)	—	2	8	2	—	0	-1
(12) (34)	1	2	—	2	2	+1	+1
(1234)	—	—	4	—	—	+1	+1
(12) (345)	—	2	—	2	—	0	-1
(12) (34) (56)	—	—	—	—	1	-3	+3
E	1	—	—	—	—	+9	+5
$\frac{1}{4} \sum \chi^P$ Triplett	+1	-1	-2	-1	-1		
Singulett	+1	-1	-2	-1	+1		

Im Triplettterm ändert also nur das Austauschglied der L -Elektronen das Vorzeichen.

Formel (1) lautet nunmehr ausgeschrieben:

$$\varepsilon_{\text{sing.}} = \frac{J_E - J_{\alpha\gamma} - J_{\alpha\delta} - J_{\beta\gamma} - 2J_{\alpha\delta} + J_{\gamma\delta} - J_{\beta\delta}}{S_E - S_{\alpha\gamma} - S_{\alpha\delta} - S_{\beta\gamma} - 2S_{\alpha\delta} + S_{\gamma\delta} - S_{\beta\delta}}.$$

Hierin gehört zunächst $J_{\alpha\gamma} = J_{\beta\delta}$ und ein Teil von J_E

den Atomen an, von den übrigen ist $J_{\alpha\delta} = J_{\beta\gamma}$, so daß wir als Dissoziationsarbeit erhalten:

$$D = \frac{J_E + J_{\gamma\delta} - 2J_{\alpha\delta} - 2J_{\alpha\beta}}{S_E \dots \dots S_{\beta\delta}}.$$

Die Bedeutung von $J_{\alpha\delta}$ ist dabei z. B.:

$$J_{\alpha\delta} = \int \dots \int H_1^E \alpha(1) \delta(6) \alpha(6) \delta(1) \cdot \alpha^2(2) \gamma^2(3) \beta^2(4) \beta^2(5) \cdot d\tau_1 \dots d\tau_6,$$

wobei

$$\begin{aligned} -\frac{1}{4Z^2} H_1^E = & k \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_4}} + \frac{1}{r_{b_5}} \right) + l \left(\frac{1}{r_{a_3}} + \frac{1}{r_{b_6}} \right) \\ & + \frac{1}{r_{b_1}} + \dots \frac{1}{r_{a_4}} \dots - \frac{1}{Z} \sum_{i,k=1}^6 \frac{1}{r_{ik}}. \end{aligned}$$

$J_{\alpha\delta}$ zerfällt also gemäß H_1^E in eine lange Summe, jedes Glied wieder in ein Produkt von Integralen gemäß der verschiedenen, nicht orthogonalen Funktionenpaaren *eines* oder *zweier* Argumente. Die vorkommenden Typen sind im Anhang klassifiziert, und, soweit sie wirklich gebraucht werden, ist ihr expliziter Ausdruck gegeben. Die meisten Integrale bieten keine größeren Schwierigkeiten als die schon in der bisherigen Literatur behandelten. Dagegen erweist sich das wichtigste

$$C_{\gamma\delta, \gamma\delta} = \int \int \frac{\gamma(1) \delta(2) \gamma(2) \delta(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

als unerwartet schwierig. Explizit zu berechnen ist es allein mit einer Methode, die Sugiura zuerst auf das entsprechende, aber viel einfachere Integral des H_2 angewandt hat. Die Durchführung dieser Methode ist aber ganz außerordentlich schwerfällig und wurde nicht befolgt, sondern auf halbem Wege ein Näherungsverfahren eingeschlagen, daß sich zufällig bietet und dessen Wert sich ungefähr abschätzen läßt. Alle Versuche, auf kürzerem Wege zu einer auch nur einigermaßen groben Abschätzung zu kommen, schlugen fehl, da es sich gerade darum handelt, den Wertverlauf für einen Kernabstand zu bestimmen, bei dem die zweite Wasserstofffunktion nicht monoton ist, und nicht durch eine einfachere Funktion zu ersetzen ist.

Ferner werden viele von den einzelnen Konstituenten der Austauschintegrale sehr klein in dem in Frage kommenden

Gebiet des Kernabstandes, da sie mit $S_{\alpha\beta}$ usw. oder deren Quadraten multipliziert sind und wir müssen uns daher zuerst über deren Größenordnung ein Bild verschaffen. Wir setzen dabei als ungefähren Kernabstand $2,5 \text{ \AA}$ an in Übereinstimmung mit theoretischen Schätzungen von Mulliken und experimentellen von Wurm. Dann wird

$$\begin{aligned} S_E &= 1 \\ S_{\alpha\gamma} &\sim \frac{1}{10} \\ S_{\alpha\beta} &\sim 3 \cdot 10^{-8} \\ S_{\sigma\delta} &< 0,05 \\ S_{\gamma\delta} &\sim 0,6. \end{aligned}$$

Wir schließen daher zunächst, daß wir im Nenner unserer Energieformel alle S^2 außer $S_E = 1$ vernachlässigen können, wenn wir das Minimum der Energiekurve finden wollen. Nachher können wir dann eine Korrektur für $S_{\gamma\delta}^2$ anbringen. Mit derselben Annäherung können wir $J_{\alpha\gamma}$ und $J_{\beta\delta}$ als konstant ansehen.

$[J_{\alpha\gamma}$ und $J_{\beta\delta}$ werden nicht exakt dieselben Größen wie im Atom, es treten kleine Größen hinzu, die mit $S_{\alpha\gamma}$ multipliziert sind und zum Nachbaratom gehören. Dies zeigt deutlich die sehr beschränkte Bedeutung des Begriffs „Austauschintegral“. Formal haben wir es mit Integralen zu tun, die allerdings die durch das Störungsglied verursachten Matrixelemente zum Übergang von einer ψ -Funktion zur permutativen messen (gemäß dem allgemeinen Schema der Quantenmechanik). Der willkürliche (und physikalisch virtuelle) Ausgangspunkt bei der Wahl des separierten Systems zeigt, daß wir es nur mit Rechengrößen zu tun haben. So würden wir bei anderer Wahl des ungestörten Systems erreichen können, daß die „innere“ Austauschenergie vom Abstand der Moleküle unabhängig wird.]

Weiter schreiben wir nun zunächst die Größenordnungen der wichtigsten C -Größen¹⁾ hin. Es wird

$$\begin{aligned} C_{\alpha^2, \beta^2} &\sim \frac{1}{25} & C_{\alpha\beta, \alpha\beta} &< 10^{-5} \\ C_{\alpha^2, \beta^2} &\sim \frac{1}{25} & C_{\alpha\delta, \alpha\delta} &< 0,01 \\ C_{\gamma^2, \delta^2} &\sim \frac{1}{60} & C_{\gamma\delta, \gamma\delta} &\sim 0,1. \end{aligned}$$

1) d. h. Integrale mit $\frac{1}{r_{12}}$ im Nenner des Integranden. Vgl. Anhang I.

Hieraus ersehen wir zunächst, daß $J_{a\beta}$ sehr klein wird ($< 10^{-5}$). Der Austausch zwischen den abgeschlossenen Schalen ist also völlig zu vernachlässigen. Das war insofern vorauszusehen, als wir ja wissen, daß alle Austauschintegrale exponentiell mit dem Abstand abnehmen. Die starke Abschirmung der L -Schale durch die K -Elektronen vergrößert nun die Atome so stark, daß die K -Schalen der Atome im Molekül gar nicht mehr in Austauschwechselwirkung treten können.

Weiter haben wir $J_{a\delta}$ zu betrachten. Hierin treten viele Integrale auf, die sich nicht berechnen ließen. Das Hauptglied aber $C_{a\delta, a\delta}$ läßt sich roh abschätzen folgendermaßen:

$$C_{a\delta, a\delta} = \int \int \frac{\alpha(1) \delta(2) \alpha(2) \delta(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2.$$

Es ist das Selbstpotential der Funktion $\alpha(1) \delta(1)$.

Diese enthält das Exponentialglied

$$e^{-\kappa \frac{r_a}{2} - \lambda \frac{r_b}{4}} = e^{-\lambda \left(r_a + \frac{r_b}{4} \right)}.$$

Ersetzen wir die verschiedenen Koeffizienten von r_a und r_b durch einen gleichen mittleren, etwa $\lambda/2$, so läßt sich $C_{a\delta, a\delta}$ auf $C_{a\beta, a\beta}$ zurückführen. Es wird nämlich

$$C_{a\delta, a\delta}(R) = \lambda C_{a\beta, a\beta}(\lambda R)$$

und das ist bei unserem präsumptiven Abstand etwa gleich 0,001. Das ist zwar eine kleinere Größenordnung als $J_{\gamma\delta, \gamma\delta}$, wie wir gleich sehen werden, könnte aber doch, da es eine ganze Menge Glieder sind, schon in dieser Näherung merklich werden. Wir sind nicht imstande, genaueres über dieses Glied zu sagen, können aber mit Bestimmtheit angeben, daß der Austausch mit den abgeschlossenen Schalen von kleinerer Größenordnung ist als die chemischen Bindungsenergien, und diese nicht wesentlich konstituiert.

Damit gehen wir zur letzten Austauschgröße über:

$$\begin{aligned} J_{\gamma\delta} = & - [4k B_{a^2} S_{\gamma}^2 + 2l B_{\gamma\delta} S_{\gamma\delta} + 4B_{\beta^2} S_{\gamma\delta}^2 + 2B_{\gamma\delta} S_{\gamma\delta}] \\ & + \frac{1}{3} [C_{\gamma\delta, \gamma\delta} + 8S_{\gamma\delta} C_{a^2, \gamma\delta} + S_{\gamma\delta}^2 \{2C_{a^2, a^2} + 4C_{a^2, \beta^2}\}] \\ & + \frac{3}{R} S_{\gamma\delta}^2. \end{aligned}$$

Hierin nehmen wir folgende natürliche Vereinfachungen vor:

Wir setzen

$$B_{\beta^2} = \frac{1}{R}$$

$$C_{\alpha^2, \beta^2} = \frac{1}{R}$$

$$C_{\alpha^2, \gamma\delta} = B_{\gamma\delta}.$$

Dies entspricht jeweils dem Ersetzen der K -Schalen durch Kernelektronen. Wir haben damit jedoch den Einfluß der K -Schalen durchaus nicht ganz eliminiert. Wir erhalten nun nämlich:

$$J_{\gamma\delta} = S_{\gamma\delta}^2 \left(-\frac{1}{20} + \frac{1}{3R} \right) - \frac{7}{15} S_{\gamma\delta} B_{\gamma\delta} + \frac{1}{3} C_{\gamma\delta, \gamma\delta}.$$

(Nach Einsetzen der konstanten Werte der Integrale B_{α^2} und C_{α^2, α^2}).

Hierin rührt das erste Glied: $-\frac{1}{20} S_{\gamma\delta}^2$ von den K -Schalen her, es ist im fraglichen Gebiet von der Größe der chemischen Bindung, also durchaus nicht zu vernachlässigen.¹⁾

Die elektrostatische Wechselwirkung J_E enthält zunächst einige konstante Glieder, die dem Atom angehören und fortgelassen werden müssen. Ihre Summe ist übrigens klein, da wir ja die Atomfunktionen so gewählt haben, daß die Störung erster Ordnung nahezu verschwindet. In vereinfachter Form erhalten wir dann:

$$J_E = \frac{1}{3R} - \frac{2}{3} B_{\delta^2} + \frac{1}{3} C_{\gamma^2, \delta^2}.$$

Dies entspricht genau dem Fall der völligen Vernachlässigung der Ausdehnung der K -Schalen. Es war zu erwarten, daß diese Vereinfachung für J_E erlaubt ist.

Nunmehr können wir unsere Störungsformel auswerten: (Einheiten: R in $\frac{a_H}{6} = 0,125 \text{ \AA E.}$, Energie in $Rh = 13,5 \text{ Volt}$, die eingeklammerten Werte sind ungenau) (vgl. Fig. 1).

1) Man kann es als Störung der K -Schale durch das Nachbaratom interpretieren.

R	9,24	18,48	27,72	36,96	46,20
$S_{\gamma\delta}^2 \left(-\frac{1}{20} + \frac{3}{R} \right)$	-,011	-,017	-,015	-,0102	-,0062
$-\frac{M}{15} S_{\gamma\delta} B_{\gamma\delta}$	-,006	-,0075	-,012	-,0112	-,0069
$\frac{1}{3} C_{\gamma\delta, \gamma\delta}$	[,022]	,034	,0136	,0065	,009
$J_{\gamma\delta}$	[+,005]	+,009	-,013	-,0149	-,010
J_E	+,312	+,116	+,023	+,0027	+,00025
$\frac{1}{9} (1 + S_{\gamma\delta}^2) \cdot D$	+,317	+,125	+,010	-,0122	-,007

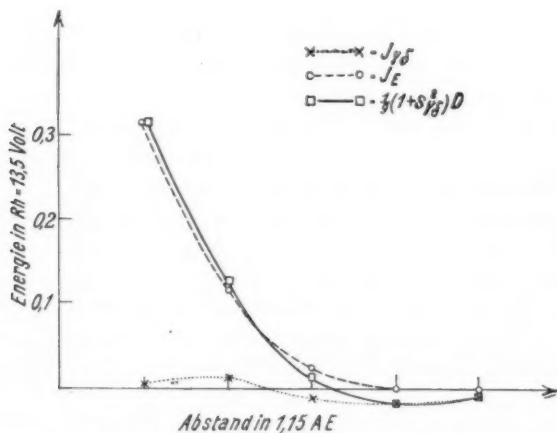
Verlauf der Wechselwirkungsenergie von Li_2

Fig. 1

Das ausgesprochene Minimum¹⁾ liegt in der Nähe von $R = 37$. Es entspricht

		gemessen (Wurm)
einer Bindungsenergie	1,4 Volt	1,7 Volt
Abstand	4,6 ÅE	2,7 ÅE

1) Hingeschrieben ist nur die Kurve des Singuletterms, der Tripletterm gibt kein Minimum. Wir möchten betonen, daß dieses Resultat hier keinerlei Allgemeingültigkeit beanspruchen kann.

Die Übereinstimmung ist also in der Energie hinreichend im Abstand ziemlich schlecht. Vielmehr konnten wir aber bei den vielen Vernachlässigungen nicht erwarten.

Das Ziel unserer Untersuchung war aber nicht, hinter dem Experiment herzurechnen, sondern die Teile zu betrachten, die die Bindung zu erzeugen oder zu verhindern suchen. Wir betrachten zunächst $J_{\gamma\delta}$. Im Gegensatz zu H_2 wird es positiv schon in ziemlich großen Abständen, wo der Einfluß des Austauschs mit den abgeschlossenen Schalen noch zu vernachlässigen ist. *Die relativ schwache Bindung des Li_2 ist also keineswegs auf eine Abstoßung der abgeschlossenen Schalen zurückzuführen, sondern ist wesentlich nur durch den Verlauf des Austauschphänomens der L-Elektronen bedingt. Daß dieses ein so anderes Gesicht zeigt als beim H_2 ist fast ausschließlich auf den Unterschied der zweiten Wasserstoffeigenfunktion von der ersten zurückzuführen.* $J_{\gamma\delta}$ erscheint als die Summe von drei Termen, die alle nicht monoton verlaufen, das Resultat ist also nach unserer Methode ein reines Rechenergebnis, das keinerlei Verallgemeinerung auf andere Fälle zuläßt. Das ist sehr enttäuschend, denn man sollte erwarten, daß der abnehmenden Bindungsenergie in der Reihe der Alkalien ein einfaches Rechenphänomen in unserem Schema entspricht. Wir sehen, daß das nicht der Fall ist. Es ist schwer zu sagen, wie hier geholfen werden soll. Wahrscheinlich wird man so vorgehen müssen, daß man die hier bewiesene Unwirksamkeit der abgeschlossenen Schalen für weitere Fälle voraussetzt und die Eigenfunktion des Leuchtelektrons nur außerhalb des Rumpfes durch eine einfachere Funktion ersetzt, als dies vorläufig, etwa mit den Hartreeschen Mitteln, möglich ist.

Anhang I

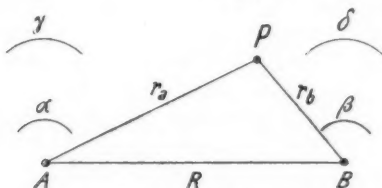
Die Integrale

Die Atome A und B haben den Abstand R (Einheit $a_H/6$). Ein Punkt P hat von den Kernen die Abstände r_a und r_b . Die Koordinaten des i -ten Elektrons x_i, y_i, z_i werden durch die Zahl i angedeutet: $f(x_i, y_i, z_i) = f(i)$. Der Abstand des i -ten vom k -ten Elektron heißt r_{ik} .

Wir schreiben für die Bohrschen Bahnen:

$$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r_{a_1}}{2}} = \alpha(1); \quad \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r_{b_1}}{2}} = \beta(1);$$

$$\frac{1}{2^4\sqrt{\pi}} \left(2 - \frac{r_{a_1}}{2}\right) e^{-\frac{r_{a_1}}{4}} = \gamma(1); \quad \frac{1}{2^4\sqrt{\pi}} \left(2 - \frac{r_{b_1}}{2}\right) e^{-\frac{r_{b_1}}{4}} = \delta(1).$$



Erläuterung des Bezeichnungsschemas

Fig. 2

Die Integrale sind nach folgendem Schema bezeichnet:

$$S_{\alpha\delta} = \int \alpha(1) \delta(1) d\tau_1,$$

$$B_{\alpha\delta} = \int \frac{\alpha(1) \delta(1)}{r_{a_1}} d\tau_1,$$

$$C_{\alpha\delta, \beta\gamma} = \int \int \frac{\alpha(1) \delta(1) \cdot \beta(2) \gamma(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2.$$

Bei Einführung einer Abschirmung, so daß die effektive Kernladung $k \cdot z$ bzw. $l \cdot z$ wird, haben wir an Stelle von α und γ zu benutzen:

$$\alpha_k(1) = \kappa^{-\frac{3}{2}} \alpha(\kappa \cdot 1) \quad \kappa = 1 - k,$$

$$\gamma_l(1) = \lambda^{-\frac{3}{2}} \gamma(\lambda \cdot 1) \quad \lambda = 1 - l,$$

entsprechend β_k und δ_l an Stelle von β und δ .

Die Ausrechnung der S -, B - und C -Integrale ergibt nun:

$$S_{\alpha\alpha} = S_{\beta\beta} = \dots = 1,$$

$$S_{\alpha_k, \gamma_l} = \left[\frac{\sqrt{\kappa \lambda}}{s} \right]^3 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(4 - 6 \frac{\lambda}{s} \right), \quad s = \kappa + \frac{\lambda}{2},$$

$$S_{\alpha\beta} = e^{-R} \left[1 + \frac{R}{2} + \frac{R^2}{12} \right],$$

$$S_{a_k, \beta_k}(R) = S_{a\beta}(\kappa R),$$

$$S_{a\delta} \quad \text{vgl. Hylleraas, a. a. O.,}$$

S_{a_k, δ_i} ist sehr kompliziert und hier nicht exakt ausgewertet worden,

$$S_{\gamma\delta} = e^{-\frac{R}{4}} \left[1 + \frac{R}{4} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{4} \right)^3 + \frac{1}{15} \left(\frac{R}{4} \right)^4 \right],$$

$$S_{\gamma_i \delta_i}(R) = S_{\gamma\delta}(\lambda R).$$

$$B_{a_k^2} = \frac{\kappa}{2}; \quad B_{\gamma_i^2} = \frac{\lambda}{8}; \quad B_{a_k, \gamma_i} = \left(\frac{\kappa \lambda}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{s^2} \left[1 - \frac{\lambda}{s} \right]$$

$$s = \kappa + \frac{\lambda}{2},$$

$$B_{\beta^2} = \frac{1}{R} - e^{-R} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{2} \right); \quad B_{\beta_k^2}(R) = \kappa B_{\beta^2}(\kappa R),$$

$$B_{\beta^2} = \frac{1}{R} - e^{-R} \left(\frac{1}{R} + \frac{3}{8} + \frac{19}{16} R + \frac{13}{64} R^2 \right).$$

$$B_{\delta_i^2}(R) = \lambda B_{\delta^2}(\lambda R),$$

$$B_{\gamma\delta} = \frac{1}{8} e^{-\frac{R}{4}} \left[1 + \frac{R}{4} - \frac{1}{6} R^2 + \frac{1}{48} R^3 \right],$$

$$B_{\gamma_i \delta_i}(R) = \lambda B_{\gamma\delta}(\lambda R).$$

$$C_{a_k^2 a_k^2} = \frac{5}{16} \kappa,$$

$$C_{a_k^2 \gamma_i^2} = \frac{\lambda}{8} \left[1 + \frac{\lambda^2}{8 s^2} \left(-8 + 12 \frac{\lambda}{s} - \frac{15}{2} \frac{\lambda^2}{s^2} + \frac{3}{2} \frac{\lambda^3}{s^3} \right) \right],$$

$$C_{a^2 \beta^2} \cong \frac{1}{R},$$

$$C_{a^2, \gamma\delta} \cong B_{\gamma\delta},$$

$$C_{a\beta, a\beta} = \text{vgl. Sugiura, Ztschr. f. Phys. 45. S. 484. 1927,}$$

$$C_{\gamma\delta, \gamma\delta} = \text{vgl. Anhang II.}$$

Anhang II

Das Selbstpotential von $\gamma(1)\delta(1)$, nebst einigen praktischen Formeln

Das für unsere Untersuchung ausschlaggebende Integral $C_{\gamma\delta, \gamma\delta}$ ist nur näherungsweise ausgewertet worden. Wir wollen einen Überblick über das eingeschlagene Verfahren geben.

Zunächst einige allgemeine Bemerkungen. Das Integral ist Funktion des Kernabstandes R allein. Für $R = 0$ ist sein

Wert einfach zu ermitteln. Man findet weiter leicht, daß

$$\left[\frac{d C(R)}{d R} \right]_{R=0} = 0, \text{ und zwar folgendermaßen:}$$

Das Integral stellt das Selbstpotential der „Massenverteilung“ $\gamma(1) \delta(1)$ dar. Diese Verteilung ist von dem Parameter R abhängig. Wir entwickeln nun zunächst $\gamma(1) \delta(1)$ in jedem Punkt in eine Potenzreihe nach R . Dabei denken wir uns R als Vektor \mathfrak{R} in der x -Richtung und führen den Vektor \mathfrak{r} ein, der vom Mittelpunkt zwischen A und B zum Aufpunkt führt:

$$\begin{aligned} f(1) &= \gamma(1) \delta(1) = \gamma(\mathfrak{r} + \mathfrak{R}) \gamma(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}) \\ &= \left[\sum_{i=0}^{\infty} R^i \frac{1}{i!} \frac{d^i \gamma(\mathfrak{r})}{d x^i} \right] \left[\sum_{k=0}^{\infty} R^k \frac{1}{k!} (-1)^k \frac{d^k \gamma(\mathfrak{r})}{d x^k} \right] \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i+k=2m} R^{2m} \frac{1}{i! k!} (-1)^k \frac{d^i \gamma(\mathfrak{r})}{d x^i} \frac{d^k \gamma(\mathfrak{r})}{d x^k}. \end{aligned}$$

Es treten nur gerade Potenzen von R auf. Das Selbstpotential der Reihe wäre nun die Summe der Wechsel- und Selbstpotentiale der einzelnen Terme, wenn, was nicht der Fall ist, die einzelnen Integrale konvergieren würden. Wir wollen diesen Prozeß gleichwohl formal durchführen. In unserem Falle ist (nach Änderung der Längeneinheit):

$$\gamma(\mathfrak{r}) = (1 - r) e^{-r},$$

daher

$$\frac{d^n}{d x^n} \gamma(\mathfrak{r}) = e^{-r} O\left(\frac{1}{r^{n-1}}\right),$$

(d. h. $\lim_{r \rightarrow 0} r^{n-1} \frac{d^n}{d x^n} \gamma(\mathfrak{r})$ ist endlich). Damit wird

$$f(1) = e^{-2r} \sum_0^{\infty} R^{2m} O\left(\frac{1}{r^{2m-2}}\right).$$

Das Selbstpotential dieser Reihe wird daher formal:

$$\begin{aligned} &\iint \frac{f(1) f(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_{m, n=0}^{\infty} R^{2(m+n)} \iint \frac{1}{r_{12}} e^{-2(r_1 + r_2)} O\left(\frac{1}{r_1^{2m-2}}\right) \cdot O\left(\frac{1}{r_2^{2n-2}}\right) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

Diese Integrale bleiben aber regulär für $m + n \leq 4$. Wir erwarten daher, daß sich unser Integral bis zur achten Potenz durch eine einfache Potenzreihe darstellen läßt. In der Tat zeigt eine ausführliche Verfolgung dieser Frage, daß $C(R)$ die Form hat:

$$C(R) = P_1(R) + R^9 P_2(R) \log R,$$

wo P_1 und P_2 Potenzreihen sind. Numerisch lassen sich diese Reihen aber nicht einfach berechnen und wir verwerten nur die Tatsache, daß $C'(0) = 0$ ist.

Wir rechnen nun folgendermaßen [zunächst ganz analog zu Sugiura¹⁾]:

$f(1)$ ist konstant auf Kreisen, die die Kernverbindungsline zur Achse haben. Demgemäß haben wir zunächst das Wechsellpotential zweier solcher Kreise (mit den elliptischen Koordinaten $\varrho, \sigma; \varrho_1, \sigma_1$) auszurechnen, d. h. den Mittelwert von $\frac{1}{r_{12}}$. Dies liefert eine Reihe von Kugelfunktionen erster und zweiter Art:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{R} \sum_0^{\infty} (2n+1) P_n(\sigma) P_n(\sigma_1) Q_n(\varrho) P_n(\varrho_1),$$

$$f(1) = [1 - R(\varrho + \sigma)][1 - R(\varrho - \sigma)]e^{-2Re}$$

$$d\tau = R^3(\varrho^2 - \sigma^2).$$

Die Integration über σ und σ_1 bringt nun alle Glieder zum Verschwinden mit $n = 1, n = 3, n \geq 5$. Es bleiben nur drei Glieder ($n = 0, 2, 4$) und für die weiteren Integrationen über ϱ, ϱ_1 erhält unser Integrand die folgende Form:

$$R^5 e^{-R(\varrho + \varrho_1)} \left[P_1(\varrho, \varrho_1, R) + P_2(\varrho, \varrho_1, R) \log \frac{\varrho + 1}{\varrho - 1} \right].$$

P_1 und P_2 sind sehr komplizierte Polynome in den angezeigten Argumenten und zwar in allen von der vierten Ordnung, außer $P_1(\varrho)$, das von der dritten Ordnung ist. Zu integrieren ist über den Zwickel $\varrho > \varrho_1 > 1$.

1) Y. Sugiura, a. a. O.

Das erste Polynom ist relativ leicht zu erledigen, besonders mit folgender sehr brauchbaren Hilfsformel:

$$\int\limits_{x>y>0} e^{-a(x+y)} (x-y)^n x^m dy dx = \frac{n! m!}{2^{m+1}} \frac{1}{a^{n+m+2}}.$$

Um sie für unseren Fall verwenden zu können, haben wir P_1 zu transformieren gemäß

$$\begin{aligned} \varrho &= \tau + 1 \\ \varrho_1 &= \tau_1 + 1 \end{aligned}$$

und dann auszudrücken gemäß

$$\tau - \tau_1 \text{ und } \tau_1.$$

Jeder Term gibt dann eine einfache Potenz in R , die nur von $n + m$ abhängt. Der Wert der Formel liegt darin, daß sie die durch $\varrho > \varrho_1$ hereingebrachte Unsymmetrie der Integration durch die unsymmetrische Potenzentwicklung wieder neutralisiert und damit endlose Komplikationen abkürzt. Die Unsymmetrie kam durch die Reihenentwicklung für $\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$ herein, die nur für $\varrho > \varrho_1$ konvergiert.

Das zweite Polynom läßt sich so behandeln: Zunächst substituieren wir wieder

$$\begin{aligned} \varrho &= \tau + 1 \\ \varrho_1 &= \tau_1 + 1 \end{aligned}$$

und haben dann Integrale zu berechnen von der Form:

$$A_{nm} = \int\limits_{x>y>0} e^{-a(x+y)} x^n y^m \log \frac{x+2}{x} dx dy.$$

Nun ist zunächst

$$A_0 = \int\limits_{x>y>0} e^{-a x - a_1 y} \log \frac{x+2}{x} dx dy = \frac{1}{a_1} [g(a) - g(a + a_1)],$$

wobei

$$g(x) = \frac{1}{x} \left[\log 2x + C + e^{2x} \int_{2x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \right].$$

Die Integrale A_{nm} gewinnen wir aus A_0 durch Differentiation nach a und a_1 und nachherige Identifikation von a und a_1 :

$$A_{nm} = [(-1)^{m+n} D_a^n D_{a_1}^m A_0]_{a=a_1}.$$

Diese Differentiationen nun wären in der Durchführung außerordentlich schwerfällig. Glücklicherweise läßt sich aber $g(x)$ für nicht zu kleine Werte von x durch eine einfachere Funktion ersetzen; es ist nämlich

$$\int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt = \frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - + \dots \right] \text{ (semikonvergent).}$$

Damit wird

$$g(x) = \frac{1}{x} \left[\log 2x + C + \frac{1}{2x} \left(1 - \frac{1}{x} + - \dots \right) \right].$$

Hierin vernachlässigen wir nun alle Glieder der runden Klammer außer der ersten, um weiterrechnen zu können. Eine graphische Darstellung zeigt, daß $g(x)$ auf diese Weise recht gut dargestellt wird für $x > 2$, es bleibt natürlich fraglich, ob dies auch für die Ableitungen zutrifft, doch werden wir am Schluß eine Kontrolle angeben, die es sehr wahrscheinlich macht, daß wir keine ernstliche Ungenauigkeit begangen haben. Alles weitere ist nun fast reine Arithmetik. Wir erhalten für

$$A_{nm} = \frac{1}{\alpha^n + m + 2} \left[f_{mn} + g_{mn} \log (2\alpha + C) - \frac{1}{2\alpha} g^{m, n+1} \right],$$

wobei

$$f_{mn} = - \left[m! n! \lambda_n + \frac{m!}{2^{n+1}} \sum_{r=0}^m \frac{(n+r)! (\log 2 - \lambda_{n+r})}{2^r r!} \right]$$

$$g_{mn} = m! n! - \frac{m!}{2^{n+1}} \sum \frac{(n+r)!}{2^r r!},$$

wobei

$$\lambda_n = \sum_{r=1}^n \frac{1}{r} \quad \lambda_0 = 1.$$

Diese f_{mn} , g_{mn} müssen berechnet werden für $m, n = 0 \dots 4$ (sie sind reine Zahlen), damit wird A_{nm} bekannt und unser zweites Polynom kann durchintegriert werden. Wir erhalten so schließlich das Integral in der Form

$$C_{\gamma\delta, \gamma\delta} = e^{-\frac{R}{2}} \left[\sum_{-2}^{+7} a_n \left(\frac{R}{4} \right)^n + \sum_{-1}^{+7} b_n \left(\frac{R}{4} \right)^n \log (kR) \right],$$

wobei $k = e^{\frac{C}{2}}$ und

n	a_n	b_n
- 2	+ 7,13	0
- 1	2,95	,442
0	1,14	,836
1	0,417	,668
2	,184	,268
3	,209	,124
4	,006	,0528
5	,543	,0430
6	,00562	,00062
7	,00112	,00120

Zufolge dem eingangs Gesagten müssen die ersten 8 Koeffizienten von $e^{-\frac{R}{2}} \sum b_n \left(\frac{R}{2}\right)^n$ klein werden, wenn man $e^{-\frac{R}{2}}$ entwickelt und ausmultipliziert. Diese entscheidende Kontrolle ist in der Tat befriedigend erfüllt. Diese wie andere Regelmäßigkeiten, die sich nicht direkt aus dem Gang der Rechnung selbst ergeben, weisen natürlich darauf hin, daß wir nicht den kürzesten Weg gewählt haben, sondern wesentliche Eigenschaften des Integranden ungenützt ließen. Es ist uns aber nicht gelungen, diesen Sachverhalt weiter aufzuklären.

Anhang III

Allgemeine Abschätzungen

1. Die schwierigsten Integrale sind stets die von der Form:

$$C_{fg,fg} = \int \int \frac{f(1)g(1)f(2)g(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2,$$

f und g sind dabei Atomeigenfunktionen. Das Integral stellt offenbar das Selbstpotential der Verteilung $f \cdot g$ dar. f und g nehmen positive und negative Werte an, ebenso also fg . Das Integral ist jedoch stets positiv. Dieser Satz ist aus der Elektrodynamik wohl bekannt. Man beweist ihn für Ladungen mit zweimal stetig differenzierbarem Potential sehr einfach mit Hilfe der Poissonschen Gleichung und dem Greenschen Satze.

Dieses Integral tritt in den Austauschgrößen additiv auf. Damit, wie in allen bisherigen Fällen, die Summe negativ wird, haben die übrigen Terme zu überwiegen, für diese lassen sich aber keine so einfachen Abschätzungen finden.

2. Die elektrostatische Energie J_E scheint in großen Abständen stets negativ zu sein, d. h. wir bekommen im Limes Anziehung. Diese Energie setzt sich aus der positiven

$$\text{Kern gegen Kern} = \frac{1}{R}$$

$$\text{Zelle gegen Zelle} = V_{12}(R)$$

und dem negativen

$$\text{Kern gegen Zelle} = u(R)$$

zusammen.

$$J_E = \frac{1}{R} + V_{12}(R) - 2u(R).$$

Alle werden asymptotisch gleich $1/R$ und zwar sind V und u stets kleiner als $1/R$. Geht man von wasserstoffähnlichen Grundfunktionen aus, so wird

$$u = -e^{-R} P_1(R) + \frac{1}{R}$$

$$V_{12} = -e^{-R} P_2(R) + \frac{1}{R}$$

P_1 und P_2 sind Polynome.

Damit wird

$$J_E = e^{-R} [2P_1 - P_2].$$

Die Tatsache, daß J_E im Limes negativ ist, verlangt also, daß P_2 höhere Potenzen enthält als P_1 . Dies läßt sich durch mühsame Rechnungen für alle Eigenfunktionen von der Form

$$e^{-R} \cdot \text{Polynom in } R$$

beweisen, es scheint aber, daß der Satz für allgemeinere Funktionenklassen gilt. Hat man für diese die natürliche Abgrenzung gefunden, so muß das Resultat ziemlich einfach zu erzielen sein.

Anhang IV

Der Tripletterm des H_2 -Grundzustandes

Das Austauschintegral von H_2 im Grundzustand

$$J_P = \iint \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) \alpha(1) \beta(2) \alpha(2) \beta(1) d\tau_1 d\tau_2$$

ist stark negativ in mittleren Abständen, wodurch es die Stabilität des $^1\Sigma$ -Terms konstituiert. Es ist aber bisher nicht beachtet worden, daß auch dieses J_P für große R positiv wird und dort sogar die elektrostatische Wechselwirkung (sie ist

negativ) übertrifft.¹⁾ Man errechnet das mit wenig Mühe aus Sugiuras genauen Formeln. Eine rohe Größenordnungsrechnung ergibt für

den Abstand . . . 30 ÅE

Energie 10^{-30} Volt.

Physikalisch ist dieser Term also ohne die geringste Bedeutung. Gleichwohl ist das Resultat interessant, denn

1. zeigt es, daß schon im einfachen Fall des H_2 die Anziehung des Singuletterms durchaus als zufällig angesehen werden muß, solange wir nicht einen tieferen Einblick in diese fehlende Monotonie des einfachsten Integrals haben.

2. Heitler und London schlossen das Höherliegen des Tripletterms aus einem von Courant bewiesenen allgemeinen Knotensatz selbstadjungierter Eigenwertprobleme. Beim Durchgehen des Beweises sieht man, daß die Gültigkeit des Satzes trotz der Singularitäten der Differentialgleichung hier anzunehmen ist. Es ist also zu vermuten, daß der Widerspruch in den höheren Näherungen des Verfahrens wieder verschwindet.²⁾

3. Heisenberg hat in seiner Theorie des Ferromagnetismus die Positivität des Austauschintegrals in mittleren Kernabständen aus der Positivität in großen Abständen zu schließen versucht. Wir sehen, daß dies schon bei H_2 zu falschen Ergebnissen führt.

1) Wir erhalten hier also einen stabilen Triplettterm und für den Singulettterm eine endliche Aktivierungswärme.

2) Die zweite Näherung des Problems ist inzwischen von R. Eizenschitz und F. London (Ztschr. f. Phys. im Erscheinen) für große Abstände berechnet und analysiert worden. Eine gemeinsam mit Hrn. Eizenschitz vorgenommene Prüfung unserer Frage ergibt folgendes:

1. In großen Abständen überwiegt in der Wechselwirkung der Polarisationsanteil bei weitem gegenüber elektrostatischer und Austauschwechselwirkung. Er hat aber für Singulett und Triplett dasselbe Vorzeichen und korrigiert daher nicht den Verstoß gegen den Knotensatz.

2. Außerdem tritt in der zweiten Näherung ein Glied auf, daß in großen Abständen gleich der ganzen ersten Näherung ist mit dem Faktor $-1,08$. Dies reicht gerade hin, Singulett und Triplett in die vom Knotensatz geforderte Reihenfolge zu bringen.

(Eingegangen 1. März 1930)

Über die Beweglichkeit von Ionen in Ionenstrahlen

Von Walter Froberg

(Gekürzte Dissertation, Münster i. W.)

(Mit 2 Figuren)

Inhaltsübersicht: § 1. Einleitung. — § 2. Versuchsanordnung. — § 3. Fehlerquellen. — § 4. Die Versuche. a) Vorversuche. b) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Elektrodenanordnung in der Zelle. c) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Frequenz. d) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Feuchtigkeit. e) Die Versuche in verschiedenen Gasen, 1. in Kohlensäure, 2. in Luft, 3. in Stickstoff. — § 5. Schluß. — § 6. Zusammenstellung der Ergebnisse.

§ 1. Einleitung

Die vorliegende Abhandlung bildet die Fortsetzung der ebenfalls aus dem hiesigen Institut hervorgegangenen Arbeit von Koether¹⁾ mit dem gleichlautenden Titel. Derselbe fand für die Beweglichkeit der Ionen des Silbers und des Cadmiums Werte von einigen Zentimetern in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, die mit der Temperatur stark zunahmen. Gegen diese Messungen läßt sich aber ein gewichtiger Einwand erheben, worauf uns Hr. L. B. Loeb, Chicago, brieflich aufmerksam gemacht hat. Hr. Koether benutzte die bekannte Wechselstrommethode von Rutherford, die im wesentlichen darauf beruht, daß man die Bewegung der von einer glatten Oberfläche ausgehenden Elektronen bzw. Ionen eines Vorzeichens — wie beim lichtelektrischen Effekt, wofür Rutherford die Methode ausgearbeitet hat — in einem bekannten Wechselfeld verfolgt. Bei den Versuchen von Koether wurden die Ionen durch Erhitzen eines Salzes, z. B. AgCl, erzeugt; dasselbe befand sich auf der unteren

1) Ferd. Koether, Ann. d. Phys. 82. S. 639. 1927.

Elektrode, darüber war die zum Elektrometer führende Elektrode angebracht. Beim Erhitzen des Salzes erwärmt sich aber auch die umgebende Luft, und es verdampfen undissoziierte Moleküle des Salzes. Es entsteht hierdurch ein von unten nach oben streichender Wind, welcher die Ionen mitführt. Dieser Faktor bewirkt eine Vergrößerung der im Wechselfeld allein gemessenen Beweglichkeit. Die von Koether gefundenen Zahlen sind daher wahrscheinlich zu groß.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war: 1. die Größe dieses Fehlers zu bestimmen, 2. einwandfreiere Zahlen zu erhalten und 3. durch Variation der Versuche, vor allem durch Messung der Beweglichkeit in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken, die Verhältnisse weiter zu klären.

§ 2. Versuchsanordnung

Zu meinen Versuchen benutzte ich die Apparatur meines Vorgängers; wegen Einzelheiten verweise ich auf dessen Arbeit. Um die eben erwähnte Fehlerquelle, die durch Erhitzung des Salzes hervorgerufenen Konvektionsströme, zu beseitigen, wurde der Ionisationsraum (Fig. 4 der Koetherschen Arbeit) umgekehrt; das erhitzte Salz befand sich also jetzt oben; somit konnte der Konvektionsstrom die Ionen nicht zu der tiefer liegenden, mit dem Elektrometer verbundenen Elektrode führen.

Durch Parallelschalten einer Reihe von weiteren Widerständen zu W_1 und W_2 (Fig. 5 bei Koether) konnte die Temperatur des Heizdrahtes genauer reguliert werden. Schließlich erwies es sich als zweckmäßig, die Spannung unmittelbar vor dem Rothgiesserschen Kommutator nochmals abzunehmen (bei Koether nur vor den Silitwiderständen R_1 und R_2).

Um verschiedene Gase in die Kammer einzuführen, war diese (Fig. 4 bei Koether) seitwärts mit einem Schliff versehen, der zum Manometer, zu einer Flasche zum Druckausgleich (künstliche Atmosphäre), zu den Apparaten zur Reinigung der Gase und schließlich zu einer Pumpe führte.

Die Temperatur des erhitzten Salzes wurde aus der Stromstärke mit Hilfe der Schmelzpunkte einiger Salze (Silbernitrat, Schmelzpunkt 208°C , Natriumnitrat 314° , Cadmiumjodid 387° , Silberchlorid 455°) ermittelt. Hierbei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Länge und Dicke des Heizdrahtes bei allen

Versuchen gleich war, ebenso waren die Glimmerplättchen, der Silberschutz usw. stets gleich. Die so erhaltenen und im folgenden angegebenen Temperaturen sind nicht sehr genau, einmal aus den von G. C. Schmidt¹⁾ angegebenen Gründen, ferner, weil sehr häufig ein neues Glimmerplättchen genommen werden mußte, wobei sich die Temperaturverhältnisse infolge einer anderen Berührung des Glimmers mit dem erhitzten Silberschutz etwas veränderten. Eine Konstanz der Temperatur konnte aber trotzdem, wie Versuche zeigten, während einer Versuchsreihe leicht erzielt werden. Bei niederen Drucken waren die Stromstärken, welche das Salz zum Schmelzen brachten, kleiner. Es rührt dies daher, daß ein Teil der Wärme durch das Gas weggeführt wird und je nach dem Druck die Konvektion eine verschiedene ist. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde die Eichung bei dem gewünschten Druck vorgenommen.

Als Versuchssalze wurden anfangs Cadmiumjodid und Silberchlorid verwendet. Mit Cadmiumjodid wurden nur wenige Versuche durchgeführt, da dieses Salz bei der Meßtemperatur sehr stark verdampft. Dabei ändert sich die Oberfläche des Salzes auch sichtbar, sie rauht sich auf infolge Entweichens der darin enthaltenen Fremdeinschlüsse. Wegen der damit verbundenen Ungenauigkeiten und Unzuträglichkeiten bei gekehrter Zelle wurde später nur Silberchlorid benutzt. Die Salze waren als purissima von Kahlbaum bezogen. Das Cadmiumjodid war mehrfach umkristallisiert. Daraus, daß die Emission mit der Zeit stets abnahm, kann man schließen, daß die Salze sehr rein waren.²⁾

§ 3. Fehlerquellen

Die Versuche wurden genau so durchgeführt, wie dies Hr. Koether mitgeteilt hat. Es erübrigt sich daher die Beschreibung; dagegen muß ich noch auf die Mängel der Methode und die Fehlerquellen eingehen, da Hr. Koether diese nicht besprochen hat und sie wesentlich sind zur Beurteilung der Genauigkeit der Ergebnisse.

Die Ströme bei den Ionenstrahlen sind im allgemeinen anfangs sehr stark, fallen aber schnell auf sehr kleine Werte und

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**. S. 339. 1924.

2) Vgl. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **82**. S. 644. 1927.

werden schließlich einigermaßen konstant. Konstant sind die Werte auch, wenn man das Salz bei hoher Temperatur erhitzt und darauf zu niedrigen Temperaturen übergeht. Die Verhältnisse sind von O. Birkenberg¹⁾ geklärt worden. Danach haben wir es anfangs hauptsächlich mit einem irreversiblen Vorgang zu tun. Die durch die Anwesenheit von Verunreinigungen (in Betracht kommt hauptsächlich Wasser) bedingten Lockerionen werden leicht emittiert. Sind die Verunreinigungen entfernt, ist z. B. das Wasser durch starkes Erhitzen ausgetrieben, so wird der Vorgang reversibel, indem ausschließlich die durch die thermische Bewegung gebildeten Ionen ausgesandt werden. Selbstverständlich konnten nur brauchbare Kurven zur Berechnung der Beweglichkeit erhalten werden, wenn die Emission während der Dauer der Versuchsreihe (3—4 Std.) konstant blieb. Um dies zu erreichen, wurde das Salz zuerst eine Stunde lang auf eine hohe Temperatur erhitzt, die Wassermoleküle möglichst herausgetrieben und durch ein Feld die Lockerionen entfernt. Bei niederen Temperaturen waren dann die Ströme konstant, und so konnte ich die Beweglichkeit innerhalb eines Intervalles von 100° verfolgen. Ich überzeugte mich, daß man tatsächlich auf diese Weise rekapitulierbare Werte für die Beweglichkeit erhielt. Aus meinen Beobachtungen greife ich eine willkürlich heraus (Fig. 1). Man sieht, daß trotz der Verschiedenheit der Ströme für die Beweglichkeit (Schnittpunkt mit der Abszisse) derselbe Wert erhalten wurde.

Während des langen Erhitzens kann sich die Oberfläche ändern; das Salz wurde nur in dünner Schicht auf das Glimmerplättchen gebracht. Wurde die Oberfläche kleiner, so nahm auch die Emission der Ionen ab und man erhielt statt einer Geraden eine mehr oder weniger gekrümmte Kurve, aus der sich kein Wert für die Beweglichkeit ermitteln ließ. Kam plötzlich eine Verunreinigung an die Oberfläche, so bildeten sich hier Lockerionen, die Stromstärke nahm mehr oder weniger stark zu, und man erhielt gegebenenfalls einen Knick in der Kurve, der das Vorhandensein von neuen Ionenarten vortäuschen konnte. Daß die Knicke nicht reell waren, ging daraus hervor, daß sie bei einer neuen Beobachtungsreihe verschwanden. Während der Meßreihe wanderte das Silberion bei

1) O. Birkenberg, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 157. 1929.

negativem Potential durch das Salz und schied sich an der Elektrode aus, löste sich vielleicht auch kolloidal in dem Salz, wodurch wieder Lockerstellen entstanden, die Änderungen der Stromstärke bedingten. Um diese zu vermeiden, wurden die Ströme nie groß gemacht, und es wurde häufig ein neues Präparat genommen. Man war aber selbst bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln von vornherein niemals sicher, daß man eine brauchbare Reihe bekommen würde.

Bei dem langen Erhitzen erwärmten sich die Luft und die Meßzelle, infolgedessen lösten sich von den Wänden adsorbierte

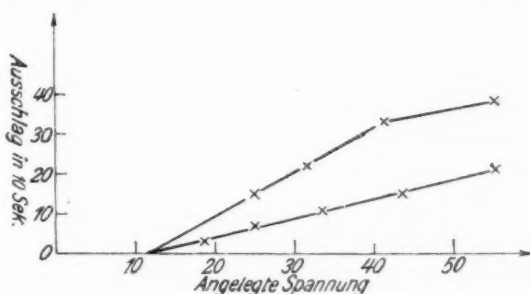


Fig. 1

Gase (Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe usw.). Es ist aber bekannt, daß Spuren von Verunreinigungen die Beweglichkeit stark beeinflussen können.¹⁾ Auch beim Erhitzen des Salzes werden Verunreinigungen frei. Diese Fehlerquelle ließ sich nicht beseitigen, und dies muß bei der Beurteilung der Genauigkeit meiner Resultate berücksichtigt werden. Auf andere Fehlerquellen, vor allem, daß die Ionen sich während ihrer Bewegung abkühlen, werde ich später zu sprechen kommen.

§ 4. Die Versuche

a) Vorversuche

Um mich in die Apparatur einzuarbeiten, wiederholte ich zunächst einige Reihen von Koether. Die Kurven hatten durchweg den erwarteten Verlauf. Es zeigte sich die starke

1) Vgl. Schilling, Ann. d. Phys. 83. S. 23. 1927.

Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur und der nicht zu verkennende Einfluß der Frequenz. Die Angabe folgender Tabelle möge genügen:

Tabelle 1

Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur
AgCl

t sec	T °C	a cm	b_{760} in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
0,05535	400	0,93	1,39
0,05535	420	0,93	2,08
0,05535	400	0,92	1,44
0,05535	420	0,91	1,76

In dieser und den nachstehenden Tabellen bedeutet: t die aus der Rotationsgeschwindigkeit des Kommutators berechnete Felddauer in Sekunden, T die Celsius-temperatur, a den Plattenabstand in Zentimetern, b die Beweglichkeit.

b) Abhängigkeit der Beweglichkeit
von der Elektrodenabhängigkeit in der Zelle

Wie bereits erwähnt, konnte man gegen die Versuchsanordnung von Koether den Einwand erheben, daß die Konvektion der erwärmten Luft die Beweglichkeit der Ionen beeinflusst habe. Um dies zu prüfen, wurden einige Versuche mit der Anordnung von Koether gemacht; darauf wurde die Zelle gekehrt, wodurch die Konvektion herabgesetzt wurde, und bei im übrigen gleichen Versuchsbedingungen die Beweglichkeit bestimmt.

Tabelle 2

AgCl

t	T	a	Zelle	Gas	b_{760}
0,05535	400	0,93	aufrecht	gewöhl. Luft	1,73
0,05535	400	0,93	gekehrt	„	1,39
0,05535	420	1,00	aufrecht	„	4,01
0,05535	420	0,93	gekehrt	„	2,08
0,0461	426	0,83	aufrecht	trockne Luft	3,20
0,0461	432	0,82	gekehrt	„	2,45

Aus dieser Tabelle ergibt sich:

Die von Koether gemessenen Beweglichkeiten sind zu groß. Es erklärt sich dies daraus, daß bei Koether stets die Ionen

durch Konvektion der erwärmten Luft mit fortgerissen wurden und daher größere Strecken zurücklegten, als dem Feld allein entsprach.

Die folgenden Versuche wurden stets mit gekehrter Zelle durchgeführt.

c) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Frequenz

Koether hat bereits gefunden, daß die Beweglichkeit mit der Frequenz zunimmt. Meine Versuche mit der Anordnung von Koether und der neuen Anordnung, den gekehrten Elektroden, bestätigen dies.

Tabelle 3

AgCl

t	T	a	Gas	Zelle	b_{760}
0,05535	400	0,93	gewöhnl. Luft	aufrecht	1,73
0,0369	400	0,96	"	"	1,85
0,05535	385	1,00	"	"	3,31
0,0369	385	1,20	"	"	3,71
0,05535	400	0,92	trockne Luft	gekehrt	1,44
0,0369	400	0,92	"	"	1,96
0,05535	420	0,93	gewöhnl. Luft	"	2,08
0,06458	420	0,93	"	"	1,49
0,05535	370	0,65	trockner N ₂	"	0,53 ¹⁾
0,0369	370	0,67	"	"	0,70 ¹⁾

Tabelle 4

AgCl, $T = 385^\circ \text{C}$, $a = 0,75 \text{ cm}$

p		760	500		760	500
Trockne Luft	} $t = 0,0369$	1,81	1,67	} $t = 0,05535$	1,40	1,48
Gewöhl. Luft		—	1,60		1,27	1,33

Es ergibt sich auch mit der verbesserten Methode:

Die Beweglichkeit nimmt mit der Frequenz des Wechselfeldes zu.

Einen ähnlichen Einfluß hat bereits Todd²⁾ bei positiven Ionen, die von Aluminiumphosphat ausgingen, beobachtet,

1) Diese beiden Werte sind bei 199 mm Druck gefunden und auf Normaldruck umgerechnet worden. Sie ergeben zusammen mit Tab. 4, wo die Beweglichkeiten auch auf 760 mm umgerechnet sind, für niedere Drucke ein Gleiches.

2) C. W. Todd, Phil. Mag. 25. S. 163. 1913.

allerdings nur bei niederen Drucken. Er erklärt die Erscheinung durch die Annahme, daß bei großen Frequenzen den Ionen keine Zeit zur Bildung größerer Komplexe durch Anlagerung neutraler Moleküle (der Luft und des Salzdampfes) gelassen wird. Koether macht noch auf einen zweiten Umstand aufmerksam, der hierbei wirksam sein kann. Die in dem Salz langsam oder überhaupt nicht wandernden schweren, negativen Ionen bleiben auf der Oberfläche zurück und hindern daher den Austritt der positiven Ionen immer mehr. Daher wird die Hauptmenge der positiven Ionen jedesmal während der ersten Zeitabschnitte des anliegenden positiven Feldes entweichen, bei längerer Felddauer wird sich gegen Ende derselben die hemmende Wirkung der negativen Ionen bemerkbar machen und so eine Schwächung des Ionenstromes eintreten. Dagegen ist bei genügend schnellen Wechseln in der jeweils nur kurzen Felddauer der Ionenstrom als gleichmäßig zu betrachten. Bei langer Felddauer wäre also der Vorgang der Ionenemission nicht ganz gleichmäßig, was darauf hinauskommt, daß die gemessene Zeit zu groß ist; bei den kleinsten Wechselzeiten sind dann die Verhältnisse am richtigsten erfaßt. Die bei den kleinsten Zeiten gemessenen Werte wären dann die richtigsten. Wenn diese Annahme stimmt, dann liegen die Verhältnisse ähnlich, wie sie bei jeder Elektrolyse auftreten können; auch hier kann die Leitfähigkeit infolge von Polarisation gefälscht sein, wenn die Wechselzahl zu klein ist.

Man kann diesen Gedankengang noch etwas anders fassen. Danach träte bei jeder Emission der positiven Ionen eine Verarmung der Oberfläche an positiven Ionen ein, weil das Nachströmen der positiven Ionen aus dem Innern nicht genügend schnell erfolgt. Tatsächlich hat Zentgraf¹⁾ eine Verarmung der Oberfläche festgestellt. Legt man z. B. 800 Volt an das Salz, beobachtet bis zum Gleichgewicht und vermindert dann die Spannung auf 2 Volt, so stellt man anfangs infolge der starken Verarmung überhaupt keine Emission fest; erst nach ungefähr 20 Min. erhält man die normale Emission. Es dauert somit in diesem Falle beträchtliche Zeit, bis die Verarmung wieder rückgängig wird. Bei meinen Versuchen kommen zur Berechnung der Beweglichkeit nur Spannungen zwischen 10 und 40 Volt in Betracht, die Verarmung ist also lange nicht so groß,

1) M. Zentgraf, Ann. d. Phys. [5] **2**. S. 320. 1929.

aber trotzdem wird sie sich geltend machen können, besonders da die Zeichenwechsel sehr schnell aufeinanderfolgen.

Zugunsten dieser Auffassung sprechen auch die Messungen von Koether mit Silberchlorid (Tab. 2 seiner Arbeit), aus denen hervorgeht, daß der Einfluß der Frequenz mit der Temperatur abnimmt. Da nach Zentgraf die Verarmung um so größer ist, je niedriger die Temperatur ist, so zeigt sich auch hier ein Parallelismus.

Versuche, welche ich anstellte, um die Beweglichkeit bei stark gesteigerten Frequenzen zu bestimmen und so die Erklärung zu prüfen, scheiterten, da bei großer Umdrehungszahl Störungen auftraten, deren Beseitigung nicht gelang.

Es wäre wünschenswert, wenn die Messungen etwa mit dem Hartleyschen Oszillator wiederholt würden.¹⁾ Solange aber diese Verhältnisse nicht geklärt sind, haftet meinen Beweglichkeitswerten eine beträchtliche Unsicherheit an.

d) Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Feuchtigkeit

Die folgende Tabelle gibt die Versuche wieder. Die Luft war durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Tabelle 5

AgCl

t	T	a	Zelle	Gas	b_{760}
0,0461	416	0,95	aufrecht	trockne Luft	2,71
0,0461	416	0,94	„	gewöhnl. „	2,18
0,0369	400	0,94	„	trockne „	2,02
0,0369	400	0,96	„	gewöhnl. „	1,90
0,0369	385	0,75	gekehrt	trockne „	1,67
0,0369	385	0,75	„	gewöhnl. „	1,60
0,05535	385	0,75	„	trockne „	1,48
0,05535	385	0,75	„	gewöhnl. „	1,33
0,0461	426	0,80	aufrecht	gewöhnl. „	3,11
0,0461	426	0,83	„	trockne „	3,20
0,0461	426	0,84	„	trockne „	3,55 ²⁾
CdJ ₂					
0,0461	320	0,89	aufrecht	trockne Luft	2,64
0,0461	315	0,78	„	gewöhnl. „	2,11

1) Vgl. H. B. Wahlen, Phys. Rev. 25. S. 630. 1925.

2) Dieser Wert ergab sich am nächsten Tage nach 15stündiger Trocknung.

Aus diesen Messungen ergibt sich:

Feuchtigkeit setzt die Beweglichkeit herab.

Es stimmt dieses Resultat mit den Ergebnissen der meisten Forscher überein. So fand Schilling¹⁾ auf Grund sehr sorgfältiger Versuche in Luft für den positiven Träger $2,00 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Sobald nur Spuren von Feuchtigkeit (Wasserdampf) hinzutraten, sank der Wert auf 1,8.

e) Versuche in verschiedenen Gasen

Bei meinen Versuchen in verschiedenen Gasen wurde gleichzeitig der Druck variiert. Um die Beweglichkeit auf 760 mm umzurechnen, benutzte ich das bekannte Gesetz: Die Beweglichkeit ist dem Druck umgekehrt proportional, welches bisher innerhalb des von mir gewählten Druckes stets bestätigt worden ist. Hatte man die Beweglichkeit bei 760 mm Druck bei passend gewählter Temperatur bestimmt, so waren bei niederen Drucken bei derselben Temperatur die Stromstärken außerordentlich groß; infolge der hierbei vor sich gehenden Elektrolyse änderte sich das Präparat so schnell, daß Messungen nicht möglich waren (vgl. S. 63). Unter diesen Umständen blieb nichts anderes übrig, als die Temperatur herabzusetzen und die Beweglichkeit dann auf die gewünschte Temperatur umzurechnen. Wie ich hierbei verfuhr, werde ich später auseinandersetzen.

1. Versuche in Kohlensäure

Die Darstellung und Reinigung des Gases war die übliche.²⁾ Da die Ionisationskammer sich während der Messung stark erwärmte, wodurch adsorbierte Gase frei wurden, ist das Gas stets etwas verunreinigt. In der folgenden Tabelle sind die Versuche so aufgeführt, wie sie zeitlich aufeinanderfolgen. Unter b_{760} steht der mit Hilfe des Gesetzes $b \cdot p = \text{const}$ auf 760 mm umgerechnete Wert.

Es fällt sofort auf, wenn man die Reihe b_{760} betrachtet, daß selbst für dieselbe Temperatur verschiedene Werte der Beweglichkeit erhalten wurden, z. B. bei 380° 0,53 und 0,74, bei 317° 0,56 und 0,76.

1) Schilling, a. a. O.

2) Ludwig Moser, Reindarstellung von Gasen.

Tabelle 6
Silberchlorid in Kohlensäure
 $t = 0,0369$

T	a	p	b	b_{760}	b_{760} bei 385° C
408	0,67	758	0,90	0,90	0,79
376	0,67	755	0,53	0,53	0,56
353	0,62	499	0,67	0,44	0,55
317	0,56	498	0,71	0,46	0,79
280	0,56	297	0,52	0,20	0,56
317	0,56	300	0,85	0,34	0,58
280	0,49	100	1,59	0,21	0,58
380	0,66	499	0,83	0,53	0,54
380	0,68	300	1,87	0,74	0,76
316	0,61	100	2,50	0,33	0,57
280	0,59	30,3	5,39	0,21	0,59

Um die Zahlen miteinander vergleichen zu können, müssen sie alle auf dieselbe Temperatur reduziert werden. Sutherland, Lenard u. a.¹⁾ haben Formeln für die Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Temperatur abgeleitet. Fast alle Theorien verlangen, Unveränderlichkeit der Ionen vorausgesetzt, umgekehrte Proportionalität der Beweglichkeit mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, also $b \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$. Danach ändert sich die Beweglichkeit für Temperaturen zwischen den von mir benutzten Temperaturen, ungefähr 300—400° C, nur wenig.

Bei meinen Versuchen sind die Temperaturverhältnisse nicht ganz durchsichtig. Das Ion verläßt das Salz mit hoher Temperatur und kühlt sich allmählich durch Zusammenstöße mit den Gasmolekülen ab. Die in der Nähe des erhitzten Salzes sich befindende Luft hat auch eine höhere Temperatur als die weiter abliegende. Bei Änderung der Temperatur des Salzes wird auch die Temperatur der Luft eine andere werden. Man weiß daher nicht, welche Temperatur man in die Formeln einsetzen muß.²⁾ Ich trug die b_{760} in ein Koordinatennetz ein

1) Vgl. Handbuch der Experimentalphysik von Wien und Harms, Bd. XIII, 1. Teil, 1929: Die Ionenleitung in Gasen. Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XXII, 1926. Przibram, Die Ionen in Gasen.

2) Ferd. Koether findet ebenfalls eine sehr starke Änderung der Beweglichkeit mit der Temperatur, selbst nur bei Änderungen um 35°. Diese starke Änderung läßt sich nur durch Vereinfachung der Cluster erklären.

(als Abszisse die Temperatur) und erhielt Fig. 2. Die beiden Geraden schneiden die Abszisse ungefähr bei 220°C , der Temperatur, bei der das Salz Ionen auszusenden beginnt. Mit Hilfe der Geraden berechnete ich die Beweglichkeiten für 385°C und erhielt so die Werte in der letzten Spalte der Tab. 6.

Tabelle 7

AgCl, $T = 385^{\circ}\text{C}$, $t = 0,0369$

p	760	500	300	100	30	Mittelwert
1. Gruppe	0,79	0,79	0,76	—	—	0,78
2. Gruppe	0,56	0,55	0,57	0,58	0,59	0,57

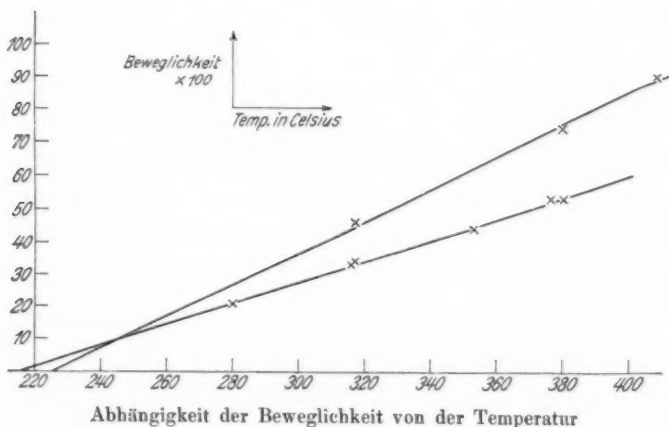


Fig. 2

Aus Tab. 7 und Fig. 2 erkennt man:

1. Man erhält in Kohlensäure für die Beweglichkeit zwei diskrete Werte.

2. Die Beweglichkeit nimmt mit der Temperatur stark zu.

Die Frage nach verschiedenen diskreten Beweglichkeitsgruppen ist auch heute noch nicht geklärt. Vereinzelt Forscher nehmen auf Grund von Knicken in ihren Kurven verschiedene Gruppen an. Meist handelt es sich dabei um die

Beweglichkeit negativer Ionen. Für positive Ionen glaubt Wahlin¹⁾ diskrete Gruppen der Beweglichkeit festgestellt zu haben.

2. Versuche in Luft

Die Versuche in Luft bei niederen Drucken wurden mit gewöhnlicher Zimmerluft und mit getrockneter Luft gemacht. Zur Trocknung wurde die Luft durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und zwei U-förmig gebogene, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Glasrohre geleitet. Tab. 8 gibt die Versuche wieder, die bis auf eine Ausnahme (1,81) bei der gleichen Temperatur erhalten wurden.

Tabelle 8

AgCl, $t = 0,0369$ sec, $T = 385^{\circ}$ C, $a = 0,75$ cm

p	760	499	299	Mittelwert
Trockne Luft	1,81 ²⁾	1,67	1,71	1,73
Gewöhl. Luft	—	1,60	1,67	1,64

In Tab. 9 sind einige Werte, die ich bei anderer Wechselzeit erhielt, mitgeteilt.

Tabelle 9

AgCl, $T = 385^{\circ}$ C, $a = 0,75$ cm, $t = 0,05535$ sec

p	760	500	Mittelwert
Trockne Luft	1,45	1,48	1,47
Gewöhl. Luft	1,27	1,33	1,30

Die Drucke konnten nicht weiter variiert werden, da die Ströme zu stark wurden (vgl. S. 63). Aus den Tabellen ergibt sich:

Feuchtigkeit setzt die Beweglichkeit herab.

3. Versuche in Stickstoff

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und in bekannter Weise gereinigt. Über den Reinheitsgrad des erhaltenen Gases gilt das früher Gesagte.

Aus der Tabelle ergibt sich:

Auch in Stickstoff nimmt die Beweglichkeit mit der Temperatur sehr stark zu.

1) H. B. Wahlin, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, S. 475. 1924; Phil. Mag. **49**, S. 566. 1925. Die Literatur über diese Frage ist bis in die neueste Zeit zusammengestellt von J. Zeleny, Phys. Rev. **34**, S. 310. 1929.

2) Umgerechnet aus 1,96 bei $T = 400^{\circ}$ C ($a = 0,92$).

Tabelle 10
AgCl. $t = 0,0369$ sec

T	a	p	b	b_{760}
422	0,84	749	1,39	1,37
416	0,68	761	1,01	1,01
406	0,75	598	1,23	0,97
399	0,64	499	1,65	1,08
370	0,67	199	2,68	0,70
342	0,63	99,6	3,05	0,40
298	0,64	50,1	3,73	0,25
298	0,64	20,1	3,67	0,10

§ 5. **Schluß**

Meine Messungen beweisen, daß die von Koether gefundenen Werte für die Beweglichkeit der Ionen in Ionenstrahlen zu groß sind. Die Größenordnung ist aber richtig. Aber auch meine Zahlen können aus den in der Abhandlung mitgeteilten Gründen auf Präzision keinen allzu großen Anspruch machen.

§ 6. **Zusammenfassung**

1. Die von Koether gemessenen Beweglichkeiten sind zu groß. Es erklärt sich dies daraus, daß die Ionen bei Koether stets durch Konvektion der erwärmten Luft mit fortgerissen wurden und daher größere Strecken zurücklegten, als dem Felde allein entsprach.

2. Die Beweglichkeit nimmt mit der Frequenz des Wechselfeldes zu. Es mag dies daher rühren, daß bei schnelleren Wechseln die Ionen keine Zeit haben, größere Komplexe zu bilden. Wahrscheinlich spielt hierbei aber noch ein zweiter Umstand, die Polarisation des Salzes, eine Rolle.

3. Feuchtigkeit setzt die Beweglichkeit herab.

4. Die Beweglichkeit ändert sich sehr stark bei Erhöhung der Temperatur des erwärmten Salzes.

5. Silberionen in Kohlensäure zeigen zwei diskrete Werte der Beweglichkeit.

Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die mir zur Verfügung gestellten Mittel. Hrn. Geheimrat G. C. Schmidt, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit begann, bin ich für seine Hilfe und Förderung zu größtem Dank verpflichtet.

Münster i. W., Physikalisches Institut, im März 1930.

(Eingegangen 12. März 1930)

**Elektrisches und optisches Verhalten
von Halbleitern. II**

Äußere lichtelektrische Wirkung an Halbleitern

Von R. Fleischmann¹⁾

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen)

(Mit 17 Figuren)

An Sulfid und Halogeniden des Silbers, den Oxyden des Kupfers, sowie an Fuchsin und Cyanin wird die äußere lichtelektrische Wirkung untersucht. Es soll dabei ermittelt werden, ob die lichtelektrischen Eigenschaften je nach Art der Elektrizitätsleitung verschieden sind. Die Versuche ergaben übereinstimmendes Verhalten von Elektronen- und Ionenleitern.

Die Einzelergebnisse sind in der Zusammenfassung am Schluß aufgeführt.

Inhalt: § 1. Die Fragestellung. — § 2. Die Versuchsanordnung für die Messung der Höchstenergie. — § 3. Das Meßverfahren für die Höchstenergie. — § 4. Die Meßergebnisse für die Höchstenergien. — § 5. Die Versuchsanordnung für die spektrale Verteilung der absoluten Ausbeute. — § 6. Die Meßergebnisse für die spektrale Verteilung der Ausbeute. — § 7. Schlußfolgerungen. — Zusammenfassung.

§ 1. Fragestellung

Während an Metallen die äußere lichtelektrische Wirkung in den letzten 20 Jahren eingehend untersucht wurde, liegen an Metallverbindungen, organischen Stoffen usw. keine entsprechend verwertbaren Messungen vor.²⁾ Aus den ersten Jahren lichtelektrischer Forschung weiß man nur, daß auch von Nichtmetallen unter der Einwirkung ultraviolettten Lichtes Elektronen³⁾ ausgesandt werden. Da immer wieder die Meinung

1) Erlanger Dissertation.

2) Vgl. A. Becker im Handbuch der Experimentalphysik XXIII, 2; S. 1350; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 110. Springer, Berlin.

3) R. Reiger, Ann. d. Phys. 17. S. 947. 1905.

vertreten wird¹⁾, daß die durch das Licht aus Metallen ausgelösten Elektronen ungebundene metallische Leitungselektronen seien, erscheint es wichtig, einmal zu prüfen, ob sich Metalle lichtelektrisch anders verhalten als Halbleiter, zumal als solche mit Ionenleitung.

Die äußere lichtelektrische Wirkung an Metallen ist im wesentlichen gekennzeichnet durch die lineare Beziehung zwischen Energie der ausgelösten Elektronen und Frequenz des auffallenden Lichtes, eine langwellige Grenze und eine Ausbeute, die von da aus mit zunehmender Frequenz schwach beschleunigt ansteigt und im Spektralgebiet um $220\text{ m}\mu$, über das die früheren Messungen im allgemeinen nicht hinausgehen, größenordnungsmäßig $10^{-4} \frac{\text{coul}}{\text{kal}}$ beträgt.

Die Aufgabe besteht also in der Feststellung, ob gleiche Gesetzmäßigkeiten auch außerhalb der reinen Metalle bzw. Elektronenleiter gelten. Wenn es der Fall ist, so kann *kein* Rückschluß von den lichtelektrischen Beobachtungen auf die Natur der Leitfähigkeit und umgekehrt gezogen werden.

Da es sich um ein noch wenig durchforschtes Gebiet handelt, in dem ein Überblick zu gewinnen ist, konnte zunächst auf wirkliche Entgasung der Oberfläche, unbedingte Reinheit der Stoffe oder weitgetriebene absolute Genauigkeit und dergl. verzichtet werden. Auch bei den Metallen sind die obengenannten kennzeichnenden lichtelektrischen Eigenschaften von der Oberflächenbeschaffenheit unabhängig.

Der naheliegende Gedanke Isolatoren zu untersuchen in der Erwartung hier, wie bei der inneren lichtelektrischen Wirkung besonders einfache Verhältnisse vorzufinden, scheidet aus, da durch die Abspaltung von Elektronen derartige Oberflächenladungen entstehen, daß der weitere Elektronenaustritt gehemmt wird. Die in früheren Jahrzehnten versuchten Maßnahmen: Anfeuchtung der Oberfläche, Beschießung mit Kathodenstrahlen oder Zutretenlassen ionisierter Luft kommen nach unserer heutigen Einsicht nicht mehr in Frage, da sie die Oberflächen völlig ändern; langem Abwarten und Anwendung sehr schwachen Lichtes stehen zum mindesten sehr große meßtech-

1) L. Nordheim, Phys. Ztschr. **30**. S. 177. 1929; G. Wentzel, Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift) S. 79; Lukirsky u. Priležajev, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 239. 1928.

nische Schwierigkeiten entgegen; der Schwebekondensator kommt für unsere Fragestellung nicht in Betracht.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen scheint es richtig, die aufgeworfene Frage durch Messungen an Stoffen zu klären, deren Leitfähigkeit (elektrolytisch oder elektronisch) noch einen für lichtelektrische Beobachtungen gut ausreichenden Wert besitzt.

Ausgewählt wurden solche Stoffe, deren Leitungsart näher bekannt ist, oder deren Untersuchung wegen älterer Beobachtungen wünschenswert erschien. Zunächst wurden untersucht die Schwefel- und Jodverbindung des Silbers, deren Leitungsart Tubandt¹⁾ weitgehend aufgeklärt hat.

Nach seinen Beobachtungen ist AgJ bei allen Temperaturen ein *reiner Ionenleiter*. Für Ag₂S glaubt Tubandt oberhalb des bei 179° liegenden Umwandlungspunktes mindestens zu 99,9 Proz. Ionenleitung bewiesen zu haben; unterhalb dagegen ist es nach seinen Messungen ein *gemischter Leiter* mit zunächst $\frac{1}{5}$ elektrolytischem Anteil; mit sinkender Temperatur tritt die Elektronenleitung weiter zurück und beträgt bei Zimmertemperatur weniger als 5 Proz. An Ag₂S wurden daher lichtelektrische Messungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt.

Weiter wurden untersucht CuO und Cu₂O als Beispiele für Stoffe mit wahrscheinlich rein *elektronischer Leitung* jedoch geringer und unter sich sehr verschiedener Konzentration der Leitungselektronen, über die hier auch andere Untersuchungen im Gange sind, ferner die Ag-Halogenide AgCl und AgBr als weitere unbestrittene Ionenleiter, schließlich Fuchsin und Cyanin als Proben *organischer* Substanzen, weil an ihnen früher mehrfach Messungen ausgeführt worden waren.

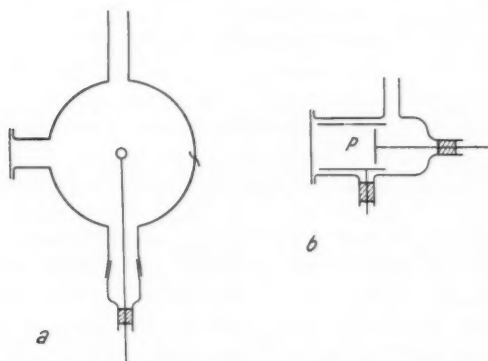
Alle diese Stoffe haben eine für lichtelektrische Messungen gut ausreichende Leitfähigkeit.

Während die spektrale Verteilung der Ausbeute im absoluten Maß bei allen genannten Stoffen bestimmt wurde, teils auf absorbierte, teils auf auffallende Energie bezogen, wurden Höchstenergien aus unten angegebenen Gründen vorerst nur an AgJ und Ag₂S gemessen.

1) C. Tubandt, Ztschr. f. anorg. Chem. **117**. S. 1 u. 48, 1921; und besonders **160**. S. 222. 1927.

§ 2. Die Versuchsanordnung für die Messung der Höchstenergie

Das *Versuchsgefäß* (Fig. 1a) bestand bei den Messungen der *Höchstenergie* aus einer innen versilberten Glaskugel von rund 12 cm Durchmesser mit eingeschmolzener Kontaktdurchführung; sie besaß drei Ansätze, einen mit aufgekittetem Quarzfenster, einen mit auswechselbarem Schliff zur Einführung einer zentralen Elektrode und einen dritten Ansatz zur Pumpe. Als zentrale Elektrode diente eine Silberkugel von 1 cm Durchmesser, die an einem Silberdraht mit Bernstein isoliert durch



a) Versuchsgefäß für die Messungen der Höchstenergie
b) Versuchsgefäß für die meisten Bestimmungen der spektralen Verteilung der Ausbeute

Fig. 1

den Schliff eingeführt war. So entstand ein gut radiales Feld, wie es für Messungen von Höchstgeschwindigkeiten unerlässlich ist.¹⁾

Mehrere Stunden vor Beginn der Messungen wurde das Versuchsgefäß mit einer zweistufigen Volmerschen Quarzpumpe auf $< 10^{-5}$ mm Hg ausgepumpt. Die zwischengeschaltete Ausfriertasche war meist mit fester Kohlensäure, manchmal auch mit flüssiger Luft gekühlt. Vollständiges Ausheizen war mit Rücksicht auf die Kittstellen nicht möglich. Zur Kittung oder Schliffdichtung wurde Siegellack verwendet; Fettdichtung

1) P. Lukirsky u. S. Priležev, Ztschr. f. Phys. 49. S. 239. 1928.

wurde vermieden. Der Hochvakuumteil konnte durch einen Hg-Verschluß abgesperrt werden.

Das Versuchsgefäß war durch einen dem Gefäß angepaßten elektrischen Ofen heizbar, die Kittstellen waren dabei mit Wasser gekühlt. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement zwischen Kugel und Ofen, das unter den gleichen Bedingungen, unter denen es bei der Messung verwendet wurde, mit einem am Ort der zentralen Elektrode befindlichen Hg-Thermometer verglichen war.

Herstellung der Schichten: Je nach Bedarf wurde die Oberfläche der zentralen Elektrode oder der Innenversilberung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur oder von Joddampf in Ag_2S bzw. AgJ überführt.

Die optische Einrichtung: Als Lichtquelle, vor allem für das Gebiet von $241-185\text{ m}\mu$, diente eine Luftfunkenstrecke zwischen Ag, Zn, Cd, Al und Mg-Elektroden, die mit Parallelkondensatoren von etwa $0,01\text{ }\mu\text{F}$ über einen Transformator mit 50-periodigem Wechselstrom betrieben wurde. Gelegentlich konnte eine Quecksilberlampe verwendet werden. Das Licht wurde durch einen Doppelmonochromator mit Quarzoptik zerlegt.

Als *elektrisches Meßinstrument* wurde ein Einfadenelektrometer (Empfindlichkeit $1\text{ Volt} = 20-100\text{ Skt.}$) verwendet, mit dessen Hilfe die Aufladung des Versuchsgefäßes mit oder ohne Parallelschalten eines Kondensators gemessen wurde.

Schutz gegen elektrische Schwingungen: Bestimmungen der Höchstenergie mit Funkenlicht sind bekanntlich der Gefahr großer Störungen durch Schwingungspotentiale ausgesetzt.¹⁾ Funkenstrecke und Transformator waren daher in einem allseitig geschlossenen Blechgehäuse untergebracht. Auch diese Abschirmung genügt noch nicht, wenn, wie in unserem Fall, mit Stromzuleitung von außen gearbeitet werden muß; deshalb stand das Versuchsgefäß samt Ofen und Elektrometer nochmal in einem geschlossenen, außen geerdeten Blechkasten. Daß nunmehr Störungen durch Funkenpotentiale bis auf $0,02\text{ Volt}$ vermieden waren, zeigt Tab. 1, die mit Funken- und Bogenlinien aufgenommene Werte der Höchstaufladung enthält. In graphischer Darstellung ergibt sich eine glatte Kurve (Fig. 5)

1) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 14. S. 974. 1912.

Tabelle 1 (dazu Figg. 3 u. 5)
Höchstaufladung von Silber gegen Silber als Auffänger.

λ	V_h	$V_{\text{ber.}}$	$V_{\text{ber.}} - V_h$ $= \Delta V$ („indirekt“)	ΔV (direkt mit Funkenlicht)
254 B	0,27	0,27		
250 F	0,36	0,35		
231 F	0,74	0,76	0,02	0,01—0,02
230 B	0,72	0,77	0,05	
214 F	1,12	1,19	0,07	0,05—0,08
210 F	1,24	1,31	0,07	
203 F	1,40	1,51	0,11	0,08—0,13
197 B	1,52	1,68	0,16	
193 F	1,62	1,81	0,19	0,18—0,23
185 B	1,76	2,03	0,27	
185/6 F	1,80	2,09	0,29	

Die Werte für ΔV sind in Fig. 3 aufgetragen. Mit B und F sind die Linien des Hg-Bogens von den Funkenlinien unterschieden. V_h sind die abgelesenen Höchstaufladungen, $V_{\text{ber.}}$ die nach der Gl. $eV = h\nu - p$ berechneten. (Näheres über die Rückstromkorrektur ΔV in § 3.)

§ 3. Meßverfahren für die Höchstenergien

Die Messung der Höchstenergien geschah nach dem Gegenfeldverfahren in der von Lukirsky¹⁾ angegebenen verbesserten Form. Der wesentliche Fortschritt bei Lukirsky besteht in der Berücksichtigung des Rückstroms. Dieser entsteht durch die Aussendung von Elektronen am Auffänger und ist durch die unvermeidbare Lichtreflexion am bestrahlten Körper und die Zerstreuung von Licht (z. B. am Quarzfenster) verursacht.

Der Rückstrom ist in den Spektralgebieten besonders stark, in denen der vom Quarzfenster auf den Auffänger gestreute Lichtanteil groß ist (etwa für $\lambda < 250 \text{ m}\mu$) oder der Auffänger eine große Ausbeute besitzt (ebenfalls bei kurzen Wellenlängen; bei Alkalimetall auch im selektiven Gebiet); bei Messungen in Spektralgebieten mit geringer lichtelektrischer Ausbeute des Auffängers ist er ohne wesentliche Bedeutung. Bei den hier vornehmlich in Frage kommenden Wellenlängen unterhalb $240 \text{ m}\mu$ kann seine Nichtberücksichtigung die Messung der Höchstenergie erheblich verfälschen; die Höchstenergien werden dann immer zu klein gefunden, ebenso der Wert für die Plancksche Konstante. Aus Messungen von Chien Cha²⁾ z. B., der an Pt

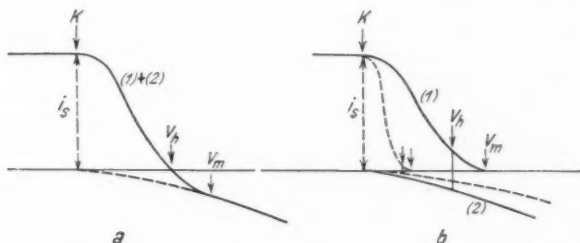
1) Lukirsky u. Priležaev, Ztschr. f. Phys. 49. S. 236. 1928.

2) Chien Cha, Phil. Mag. (6) 49. S. 262. 1925.

bei den Wellenlängen 253,7; 215,0; 184,9 m μ die Höchstenergien bestimmte, ergeben sich für die Plancksche Konstante die Werte 6,80 oder $6,03 \cdot 10^{-27}$ Ergsec, je nachdem man die ersten beiden oder die letzten beiden Wellenlängen benützt, also der kleinere Wert für die kürzeren Wellenlängen; für den ersten und letzten erhält man $6,41 \cdot 10^{-27}$.

Die beiden Skizzen in Fig. 2 geben einen Überblick.

Die erste zeigt eine beobachtete Kurve, die zweite die Zerlegung in wahren Strom (1) und Rückstrom (2). V_h ist das



Verlauf des lichtelektrischen Stromes zwischen bestrahlter Kugel und Auffangkugel (Versuchsgefäß Fig. 1a)

- a) Beobachtbarer Verlauf; Summe aus wahren Strom und Rückstrom
b) Wahrer Strom i_w (1) und Rückstrom i_R (2) getrennt; die punktierten

Kurven gelten für eine größere Wellenlänge

V_h beobachtetes Haltepotential, V_m wahre Höchstenergie

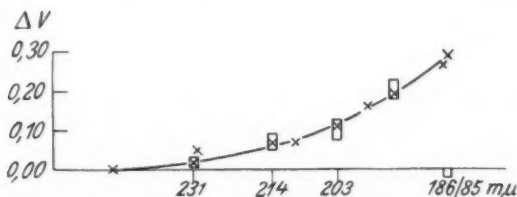
Abszisse = Spannung, Ordinate = Strom, i_s = Sättigungsstrom

Fig. 2

Haltepotential, bei dem Gleichgewicht zwischen beiden Stromanteilen besteht, V_m ist das gesuchte Höchstpotential. Die Korrekturgröße $V_m - V_h$ soll mit ΔV bezeichnet werden. Die beiden Kurvenpaare auf Fig. 2b gelten für verschiedene Wellenlängen. Bei kürzerer Wellenlänge unterscheidet sich V_h und V_m bei gleichem Rückstrom stärker. Der Rückstrom hängt unter anderem vom Verhältnis der Ausbeuten des Senders und Auffängers und von dem Betrag des Streulichtes ab, der mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Bei K (dem Punkt des Absinkens der Stromkurve vom Sättigungswert) ist das wahre Feld Null. Der Abszissenabstand des Punktes K von 0 Volt (nicht eingetragen) ist der Kontaktpotentialdifferenz gleich.

Um einen Anhalt über Größe und Wellenabhängigkeit des Rückstromeinflusses ΔV zu geben, enthält Tab. 1 und Fig. 3 eigene Bestimmungen an Silber (massives Metall) mit Silber (Glasversilberung) als Auffänger.¹⁾ Die Größe des Betrages mag überraschen, ist aber mehrfach bestätigt.

Die gesuchte, wahre Höchstenergie wird erst erhalten, wenn das Höchstpotential von K aus gezählt wird, also wenn zu der gemessenen Höchstaufladung der Kontaktpotentialunterschied, der zwischen bestrahltem Körper und Auffänger besteht, hinzugezählt wird. Diesen genau zu bestimmen macht Schwierigkeit,



Abhängigkeit der wegen des Rückstroms an der Höchstaufladung anzubringenden Korrektur ΔV von der Wellenlänge

Mit Kreuzen sind die indirekt erhaltenen Werte eingetragen, mit Rechtecken die direkt gefundenen (Unsicherheitsbereich)

Fig. 3

denn der „Knick“ bei K (Fig. 2a und b) ist nicht sehr deutlich ausgeprägt. Es ist zwar auch möglich den Rückstrom bis zum Punkt unter K , wo er Null werden muß, zu verfolgen (dazu läßt man das Licht durch Verstellen der letzten Linse an der inneren Kugel vorbei auf den Auffänger fallen), es ergab sich aber wegen später zu besprechender Störungen (vgl. Ende von § 3) keine höhere Genauigkeit.

1) Die direkten Bestimmungen sind wegen der Schwankungen des Funkenlichts ziemlich ungenau. Daß lichtelektrische Höchstgeschwindigkeitsmessungen bei Berücksichtigung der Rückstromkorrektur den richtigen Wert für h liefern, ist durch die Messungen von Lukirsky und Priležaev sichergestellt. Man kann daher den Unterschied der gemessenen unkorrigierten Höchstenergien der Tab. 1 von den nach dem Gesetz $eV = h(\nu - \nu_0)$ berechneten, als Rückstromkorrektur ΔV ansehen; so sind die mit Bogenlinien gewonnenen („indirekten“) Werte von ΔV entstanden.

Näheres über die Rückstromkorrektur: Die Bestimmung von V_m geschieht nach Lukirsky und Priležajev folgendermaßen: Der graphisch bis unter K (vgl. Fig. 2) extrapolierte Rückstrom wird zum beobachteten Wert von i jeweils hinzugezählt; man erhält dadurch den wahren Strom i_w .

Nach den Messungen der beiden Verff. wird der Verlauf des wahren Stromes in guter Näherung durch eine Parabel dargestellt¹⁾, die beim gesuchten V_m die Abszisse berührt. Um den Berührungspunkt genauer zu finden, wird statt i_w die Quadratwurzel daraus aufgetragen; die Kurve verwandelt sich dadurch in eine Gerade, die an der gleichen Stelle einen Schnittpunkt besitzt.

Wegen der Umständlichkeit des Verfahrens besteht der Wunsch nach einer abgekürzten Bestimmung von ΔV .

Für den wahren Strom i_w und für den Rückstrom i_R kann man folgende Gleichungen ansetzen:

$$i_w = a(V_m - V)^2 \text{ und } i_R = c(V - V'),$$

wo c die mittlere Steigung²⁾ von i_R mit V zwischen V_m und V_h bedeutet, d. h. die Steigung einer zwischen V_m und V_h mit i_R praktisch übereinstimmenden Geraden, deren Schnittpunkt mit der Abszisse V' genannt wird.

Die beiden Anteile i_w und i_R können in willkürlichen, aber übereinstimmenden Einheiten ausgedrückt werden. Meine Messungen sind mit Hilfe eines Chronographen (Morseschreibers) je an einer einzigen Aufladung und Entladung (Rückstrom!) durchgeführt. Der Strom wird in diesem Fall durch graphisches Differenzieren gefunden. Der Rückstrom muß besonders bei kurzen Wellenlängen bis in die nächste Nähe von V_m aufgenommen werden. Bei genügender Meßgenauigkeit könnte man sich sogar auf die Bestimmung des Rückstromverlaufes beschränken und V_m aus dessen Knick finden.

Die Konstante a muß zunächst einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Sie ist abhängig von der Größe des Sätti-

1) Aus den jüngst von H. Teichmann veröffentlichten Versuchen (Ann. d. Phys. [5] 1. S. 1069. 1929) läßt sich eine Bestätigung dafür ableiten. Besonders die in seinen Tabellen 2 und 4 stehenden Werte liefern nach Abzug des aus den Angaben des Verf.s zu entnehmenden Rückstroms für $|i_w|$ als Funktion von V recht genaue Gerade.

2) i_R steigt nach meinen Messungen beschleunigt, nach Lukirsky und Priležajev verzögert. In jedem Fall ersetzt man die Kurve durch eine in der Nähe von V_h und V_m übereinstimmende Gerade.

gungsstromes und von der Wellenlänge. Bei kürzeren Wellen (bei größerem V_m) wird die Kurve in die Breite gezogen, a also kleiner. Wir wollen die genaue Abhängigkeit aufsuchen.

a_0 sei der einem Sättigungsstrom $i_s = 1$ und $V_m = 1$ entsprechende Wert von a . Zunächst werde nur V_m verändert.

Der Strom $i(V)$ ist das Integral der Geschwindigkeitsverteilung. Diese ist (z. B. nach Lukirsky¹⁾ in der Nähe von V_m mit guter Genauigkeit eine lineare Funktion von $V_m - V$; sie ist merklich wellenlängenunabhängig, wenn die Spannungswerte in Bruchteilen von V_m gemessen werden; daher muß auch der Stromverlauf in Abhängigkeit von V/V_m wellenlängenunabhängig sein. In veränderter Form lautet die obige Gleichung

$$i_w = a \cdot V_m^2 \left[\frac{V}{V_m} \right]^2$$

Hier ist also $a \cdot V_m^2$ eine Konstante²⁾, die für $V_m = 1$ den Wert a_0 besitzt; daher gilt $a = \frac{a_0}{V_m^2}$. Änderungen des Sättigungsstromes vergrößern oder verkleinern den Stromverlauf und damit auch a proportional. a ergibt sich somit aus $a = \frac{a_0 \cdot i_s}{V_m^2}$.

Der direkten Messung zugänglich ist das Haltepotential V_h , das dem Gleichgewicht von i_w und i_R entspricht. Es gilt dort

$$a[(V_h + \Delta V) - V_h]^2 = c(V_h - V'),$$

also

$$\Delta V = \sqrt{\frac{c}{a}(V_h - V')}.$$

Wir setzen für a den oben erhaltenen Wert ein und erhalten

$$\Delta V = V_m \cdot \sqrt{\frac{c(V_h - V')}{a_0 \cdot i_s}}$$

Sei $\sqrt{\frac{c(V_h - V')}{a_0 \cdot i_s}} = A$, dann gilt wegen $V_m = V_h + \Delta V$

$$V_m = V_h \cdot \left(\frac{1}{1 - A} \right).$$

Es muß also das Haltepotential V_h , der Verlauf des Rückstromes (c, V'), der Sättigungsstrom i_s bestimmt werden und a_0 bekannt sein. Für a_0 erhielt ich bei Silber Werte zwischen 1,0 und 1,5.

1) Lukirsky, Ztschr. f. Phys. 49. S. 254. Figg. 11—13.

2) Hinsichtlich Wellenlänge und V_m .

Um einen Überblick über die Genauigkeit zu geben, sollen für die in Tab. 1 und Fig. 3 erwähnte Bestimmung bei $\lambda = 193 \text{ m}\mu$ Einzelheiten angegeben werden. Es war $\frac{e}{\epsilon} = 0,011$; $V_h = 1,62$; $V' = 0,20$. Wird

$$a_0 = 1,00; \quad 1,25; \quad 1,50$$

gesetzt, so ist $A = 0,125; 0,112; 0,102$

$$\Delta V = 0,231; 0,205; 0,181$$

und $V_m = 1,85; 1,825; 1,80$.

Die beträchtliche Unsicherheit von a_0 läßt somit zwar bei ΔV noch einen Fehler von 12 Proz. zu, bei der gesuchten Höchstenergie aber nur noch einen solchen von 1,4 Proz.

Temperaturabhängigkeit der Höchstenergie: Falls am Umwandlungspunkt des Ag_2S eine Änderung der Austrittsarbeit eintritt, so könnte man zunächst bei temperaturabhängiger Messung einen Sprung in der Höchstaufladung vermuten. Diese Erwartung ist aber irrig, falls sich die Halbleiter wie Metalle verhalten. Das ergibt sich aus folgenden Überlegungen, die so ausführlich gegeben werden, weil sie trotz ihrer Einfachheit wegen des Vorzeichens immer wieder Schwierigkeiten verursachen.

Nach den Messungen von Millikan¹⁾ [bestätigt von Lukirsky²⁾] ist der Kontaktpotentialunterschied, der zwischen zwei leitend verbundenen Metallen besteht, $K_{12} = \frac{h}{e} (\nu_{02} - \nu_{01})$ wo ν_{01} und ν_{02} die Grenzfrequenzen beider Metalle bedeuten. Die Substanz mit der größeren Grenzwellenlänge (1) ist positiver. K_{12} ist positiv, wenn Stoff 1 positiv gegen Stoff 2 ist. Das am Elektrometer abgelesene Höchstaufladungspotential V_m setzt sich zusammen aus dem wahren Höchstpotential \bar{V} und dem Kontaktpotentialunterschied K_{12} . Es ist also

$$\bar{V} = V_m + K_{12}.$$

Wir betrachten die Höchstaufladungen an zwei verschiedenen Körpern gegen den gleichen Auffänger aus Stoff 4.

$$e(V_{m1} + K_{11}) = h\nu - h\nu_{01}$$

$$e(V_{m2} + K_{24}) = h\nu - h\nu_{02}$$

Durch Subtraktion $e(V_{m1} - V_{m2} + K_{11} - K_{24}) = h\nu_{02} - h\nu_{01}$

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) 18. S. 236. 1921.

2) P. Lukirsky, Ztschr. f. Phys. 49. S. 236. 1928.

Nun ist

$$K_{14} - K_{24} = K_{12}$$

und

$$\frac{h}{e}(\nu_{02} - \nu_{01}) = K_{12}.$$

Durch Einsetzen in die letzte Gleichung folgt $V_{m1} = V_{m2}$ oder in Worten: Die Höchstaufladung gegenüber demselben metallischen Auffänger ist für sämtliche Metalle gleich; die Änderungen der Elektronenenergien und die des Kontaktpotentials heben sich stets auf.¹⁾

Das gemessene Höchstpotential des bestrahlten Stoffes wird²⁾ nur durch die langwellige Grenze des Auffängers bestimmt. Im Fall, daß als Auffänger zwei verschiedene Stoffe 3 und 4, als bestrahlte Substanz in beiden Fällen der gleiche Stoff 1 gewählt wird, gelten folgende Beziehungen, wo unter $V_{m1}^{(3)}$ und $V_{m1}^{(4)}$ die Höchstaufladungen von Stoff 1 verstanden werden, je nachdem Stoff 3 oder 4 als Auffänger gegenübersteht:

$$e(V_{m1}^{(3)} + K_{13}) = h\nu - h\nu_{01}$$

$$e(V_{m1}^{(4)} + K_{14}) = h\nu - h\nu_{01}$$

Durch Subtraktion $e(V_{m1}^{(3)} - V_{m1}^{(4)} + K_{13} - K_{14}) = 0$

oder

$$V_{m1}^{(3)} - V_{m1}^{(4)} = K_{14} - K_{13}$$

und wegen

$$K_{pq} = -K_{qp}$$

und obige schließlich

$$V_{m1}^{(3)} - V_{m1}^{(4)} = K_{34} = \frac{h}{e}(\nu_{04} - \nu_{03}).$$

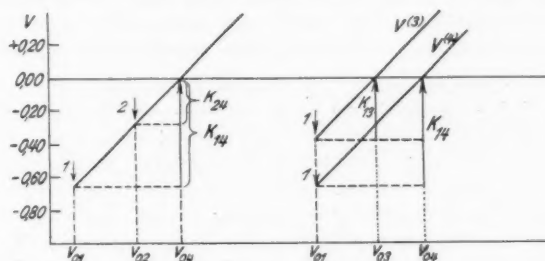
In Worten: Die Höchstaufladung ist²⁾ um so größer, je kleiner die Grenzfrequenz (oder je größer die Grenzwellenlänge) des Auffängers ist.

Die beiden Figg. 4a und b geben eine Übersicht. Die Ordinaten bedeuten die am Elektrometer abgelesenen Höchstaufladungen (Höchstenergien), also nicht die wahren durch Berücksichtigung des Kontaktpotentialunterschiedes verbesserten Werte. Im Fall der Figg. 4a u. b liegt λ_0 für die Auffänger durchweg weiter im kurzwelligen Gebiet als für die Sender.

1) Statt 1, 2 und 4 können natürlich allgemeine Zeichen p, q, r gesetzt werden.

2) Bei einer bestimmten Wellenlänge.

Wir sehen, daß eine Änderung der Austrittsarbeit, die mit Verschiebung der langwelligen Grenze und genau entsprechendem Kontaktpotentialsprung gleichbedeutend ist, also *nur dann* aus Auflademessungen erhalten werden kann, wenn das *veränderliche* Material den *Auffänger* bildet, während für den *bestrahlten* Körper ein Metall mit *stetigem* Verhalten, etwa Ag zu nehmen ist. In diesem Fall bewegen sich die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen (bei gleicher Wellenlänge) mit der gleichen Geschwindigkeit in einem durch die Umwandlung veränderten Feld. Selbstverständlich kann man eine derartige Änderung



Ablesbare Höchstaufladung bestrahlter Stoffe bei verschiedenen Auffängern

- Zwei verschiedene Metalle (1) und (2) gegenüber dem gleichen Auffänger (4). Die Gerade endigt für verschiedene Stoffe jeweils bei deren Grenzwellenlänge (Pfeile!). Die beobachtete Aufladung nimmt erst bei solchen Frequenzen positive Werte an, die größer sind als die Grenzfrequenz des *Auffängers*
- Das gleiche Metall (1) gegenüber zwei verschiedenen Auffängern (3) und (4). Die abgelesenen Höchstaufladungen unterscheiden sich um die Kontaktpotentialdifferenz der Auffänger

Fig. 4

auch beim Bestrahlen des veränderlichen Stoffes erhalten, wenn man, wie A. Goetz¹⁾, die langwellige Grenze durch Ausbeutemessungen (bei beschleunigender Spannung) bestimmt.

Läßt sich also eine Änderung der scheinbaren Höchstenergie bei der Umwandlung des Auffängers nicht nachweisen, so muß daraus auf Konstanz des Kontaktpotentials und damit auch der Austrittsarbeit und langwelligen Grenze geschlossen werden.

1) A. Goetz, Ztschr. f. Phys. 53. S. 494. 1929.

Besonderheiten gewisser Halbleiteroberflächen: Besondere Versuche, die durch Erfahrungen im Verlauf der vorliegenden Arbeit veranlaßt wurden, zeigen, daß beispielsweise Ag_2S und CuO trotz genügender Leitfähigkeit auftretende Elektronen an ihrer Oberfläche längere Zeit festzuhalten vermögen, und ebenso bei Elektronenabgabe viele Minuten vergehen können, bis die entstehende positive Ladung aus dem Innern neutralisiert ist.

Im einzelnen lassen sich darüber folgende vorläufige Angaben machen. Die Aufladung der Oberfläche ist am sichersten durch die Änderung des scheinbaren Kontaktpotentials zu verfolgen; deshalb wurden solche Messungen nach dem Thomsonschen Verfahren angestellt und dabei fast ausschließlich in gutem Vakuum gearbeitet. Nach kurzer Beschießung mit Glüh-elektronen betrug das scheinbare KP einer Ag_2S - oder CuO -Platte gegen Cu über -4 Volt; es sank zuerst rasch, dann immer langsamer mit der Zeit und betrug nach einer halben Stunde noch einige Zehntel Volt negativ. Belichtung der Platte mit ultravioletem Licht (unzerlegte Hg-Lampe) bei elektronenbeschleunigender Spannung bringt das KP durch Abgabe lichtelektrischer Elektronen von negativen Werten über Null hinaus bis zu positiven Werten von einigen Zehntel Volt. Stark positive Werte können außerdem erhalten werden, wenn nach der Beschießung mit Elektronen positive Ionen zugegen sind. Die zeitliche Abnahme der Ladungen nach Elektronenbeschießung läßt sich auch direkt elektrometrisch verfolgen; auf diese Weise lassen sich die Verhältnisse in der ersten Minute untersuchen, wo Messungen des KP, die eine gewisse Zeit erfordern, nicht ausführbar sind.

Eine solche zeitlich veränderliche Aufladung der Halbleiterflächen kann völlig falsche Kontaktpotentiale vortäuschen und Höchstenergiemessungen empfindlich verfälschen. Eine Abhilfe ist bisher nicht gefunden.

Man darf diese Erscheinung zweifellos zur Erklärung älterer Messungen der Höchstgeschwindigkeit heranziehen, bei denen sich durchweg ein zu flacher Anstieg mit der Frequenz, also ein zu kleiner Wert für die Plancksche Konstante ergab. Messungen von Richardson und Compton¹⁾ lieferten z. B. Werte zwischen $3,5$ und $5,8 \cdot 10^{-27}$ Ergsec. Damals wurde allgemein oxydiertes Cu als Auffänger verwendet, um die langwellige Grenze

1) O. W. Richardson u. K. T. Compton, Phil. Mag. (6) **24**, S. 585. 1912.

des Empfängers hinauszuschieben und dadurch den Rückstrom möglichst klein zu halten. In Zukunft dagegen wird man einen metallischen Auffänger benützen um Störungen des Kontaktpotentials zu vermeiden und wird den Einfluß des Rückstromes durch Hilfsmessungen bestimmen.

An oxydiertem Cu hat bereits Millikan Kontaktpotentiale beobachtet, die nicht der Beziehung $K_{12} = \frac{h}{e} (v_{02} - v_{01})$ entsprechen; er schreibt darüber¹⁾: „Die Oberfläche des CuO verhält sich wie ein Kondensator von einer wirklich unendlichen Kapazität, aber die Ladung in diesem Kondensator ändert sich mit der Zeit. Diese Aufladung des oxydierten Kupfers gibt den Anlaß zu einem ‚unechten Kontaktpotential‘ (spurious c. e. m. f.)“

§ 4. Meßergebnisse für die Höchstenergien

Messungen an Ag_2S : Höchstenergie in Abhängigkeit von der Frequenz: In Figg. 5—8 sind die gemessenen Höchstenergien für folgende vier Zusammenstellungen angegeben:

Sender	Ag	gegen	Ag	als	Auffänger
„	Ag	„	Ag_2S	„	„
„	Ag_2S	„	Ag_2S	„	„
„	Ag_2S	„	Ag	„	„

Die gemessenen Werte V_h sind als Ringe eingetragen. In Fig. 5 sind die Ergebnisse aus Tab. 1 dargestellt, die Kreuze bedeuten die durch Addition von ΔV (vgl. Fig. 3) verbesserten Werte V_m .

Man erkennt in allen vier Fällen einen ziemlich linearen Anstieg der Höchstenergie mit der Frequenz, jedoch ist außer bei Ag gegen Ag die Steilheit der Geraden kleiner als nach der Beziehung

$$V = \frac{h}{e} (v - v_0)$$

zu erwarten war.

Verschiedene Stichproben zeigten, daß die aus dem Rückstrom ableitbare Korrektur keineswegs ausreichte um den gegenüber der Erwartung viel zu flachen Verlauf zu erklären (z. B. war bei Ag_2S gegen Ag_2S für $\lambda = 185/6 \text{ m}\mu$ ΔV nur 0,03 bis 0,07 Volt); deshalb wurde auf die genaue Ermittlung der Korrektur im allgemeinen verzichtet. Im Fall Ag_2S als Sender und Ag als Auffänger war der Anstieg wenigstens bei einigen Messungen relativ steil; Fig. 8 enthält zwei Beispiele dazu. Die eine (als untere gezeichnete) Beobachtung liefert eine viel steilere

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) 18. S. 241. 1921.

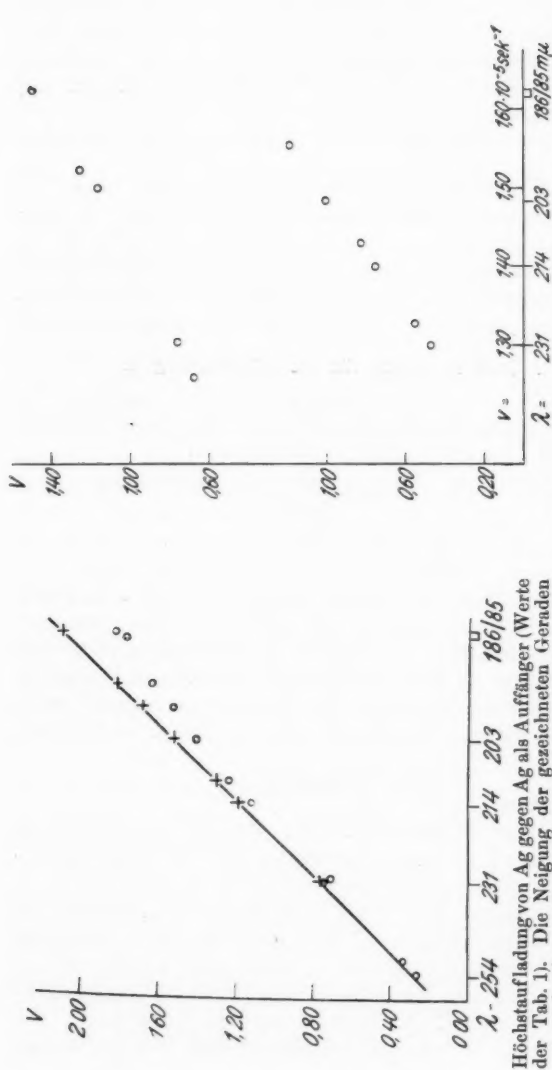


Fig. 5

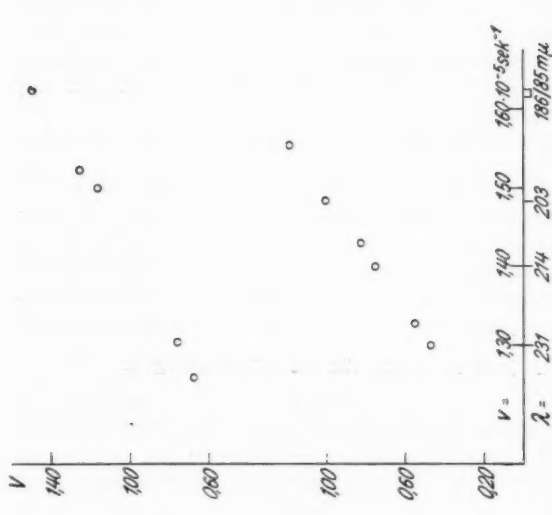


Fig. 6

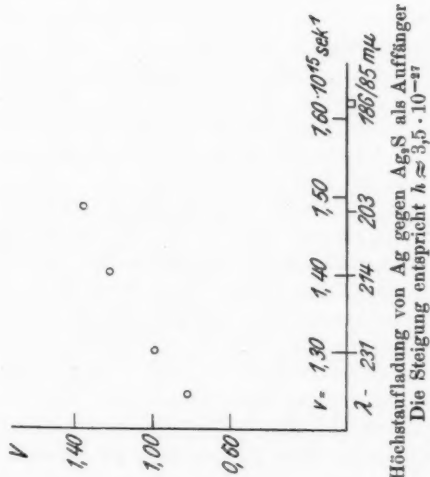


Fig. 7

Höchstaufladung von Ag₃S gegen Ag als Auffänger. (2 Meßreihen). Die obere Reihe liefert $h \approx 4,5 \cdot 10^{-27}$, die untere bei Verwendung der direkt beobachteten Werte (durch Ringe bezeichnet) $h \approx 5,5 \cdot 10^{-27}$. Addiert man die an Ag gegen Ag bestimmte Rückstromkorrektur, so kommt man auf die durch Kreuze bezeichneten Punkte. Wert der Planckschen Konstanten $6,54 \cdot 10^{-27}$

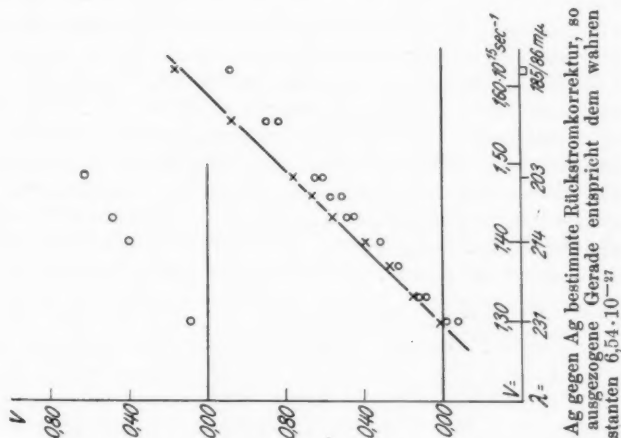


Fig. 8 (vgl. rechts)

Gerade als die andere (obere). Leider ist gerade bei den Beobachtungen, die den steilsten Anstieg liefern, nicht gleichzeitig das zugehörige ΔV bestimmt. Addiert man versuchsweise in diesem Fall die bei Ag gegen Ag bestimmten ΔV , so ergeben sich die durch Querkreuzbezeichnungen bezeichneten Punkte. Die durch sie gezeichnete Gerade besitzt eine dem wahren Wert der Planckschen Konstanten entsprechende Neigung. Man darf mit ziemlicher Sicherheit vermuten, daß die angebrachte Korrektur keinesfalls zu groß ist, denn die Ausbeute am Empfänger ist die gleiche wie im Fall Ag gegen Ag, die am Sender aber kleiner, so daß der Einfluß des Rückstromes eher noch etwas größer ist. Es kann daher für diesen Fall als erwiesen gelten, daß auch bei Ag_2S die Einsteinsche Beziehung $V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$ erfüllt ist.

In den übrigen Fällen war die Steilheit zwar kleiner, etwa entsprechend einem Wert der Planckschen Konstanten von 3,5 bis $5,5 \cdot 10^{-27}$, es besteht aber kein Anlaß, hierin eine grundsätzliche Abweichung im lichtelektrischen Verhalten der Halbleiter zu sehen, vielmehr erscheint einleuchtend, daß die Ursache in der oben besprochenen Aufladung der Halbleiteroberfläche zu suchen ist. Besonders der Versuch, bei dem Ag_2S nur als *Auffänger* dient (Fig. 7), beweist, daß die Abweichung vom erwarteten Anstieg ihre Ursache *nicht* im *Auslösungsvorgang*, sondern in den Besonderheiten der *Auffängersubstanz* hat.

Die Austrittsarbeit am Ag_2S : Im Hinblick auf die vorgenannte Schwierigkeit müssen wir zunächst darauf verzichten, einen bestimmten Wert für λ_0 aus unseren Messungen zu entnehmen, glauben aber, daß ebenso wie bei Metallen ein solcher für eine definierte Oberfläche wirklich besteht.

R. Suhrmann¹⁾ vertritt zwar die Auffassung, daß die Energieverteilung der Elektronen gegen die Höchstenergie asymptotisch ausläuft; seiner Meinung nach müßten sich also bei jeder Steigerung der Meßgenauigkeit höhere Werte für die Höchstenergie, d. h. eine Parallelverschiebung der Höchstaufladungsgeraden und damit eine Verschiebung der langwelligen Grenze ergeben. Suhrmann führt dafür besonders an, daß bei sehr großer Empfindlichkeit der Meßanordnung Elektronenabgabe noch bei Wellenlängen beobachtet werden kann, die bei geringerer Empfindlichkeit noch jenseits der langwelligen Grenze zu liegen scheinen.

1) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. [4] **67**. S. 67. 1922.

Abweichend von seiner Auffassung läßt sich diese Tatsache auch erklären durch die sehr starke Abnahme der Ausbeute gegen die langwellige Grenze hin. Die Messungen von Lukirsky und Priležaev und von Teichmann (von diesem nicht in dieser Hinsicht ausgewertet) stimmen mit meinen eigenen Beobachtungen an Ag und Ag_2S darin überein, daß die Energieverteilung in der Nähe der Höchstenergie linear abfällt, die Stromstärke (i_w in § 3) also parabolisch verläuft. Daraus folgt aber, daß kein asymptotischer Verlauf vorliegt, sondern daß es eine obere Grenze — eben die Höchstenergie — tatsächlich geben muß. Außerdem zeigen die besonders sorgfältigen Messungen von A. Goetz¹⁾, daß bei genügender Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers ein steiles Absinken der Ausbeute ganz kurz vor der langwelligen Grenze beobachtbar wird.

Zur Entscheidung dieser Frage wäre es erforderlich, an der nämlichen Oberfläche nahe bei λ_0 gleichzeitig Höchstenergie und Ausbeuteverlauf zu messen.

Genauere Messungen an Ag_2S scheitern daran, ein definiertes Kontaktpotential zu bekommen. Es ist bekannt, daß sich dieses selbst zwischen reinen Metalloberflächen dauernd ändert. Bei meinen Messungen schwankte die Aufladung von Silber gegen Silberauffänger in wenigen Stunden um etwa 0,5 Volt bei fortwährendem Pumpen. Wie Mönch²⁾ gefunden hat, läßt sich eine solche Änderung auch an Metallen selbst durch bestes Hochvakuum nicht ausschließen.³⁾ Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Erscheinungen nicht um grundsätzliche Dinge.

Die Schaffung einer besser bestimmten Oberfläche durch Ausglühen geht bei unseren Halbleitern nicht an. Es ist auch bei Metallen keineswegs sicher, daß durch Glühen in jedem Fall reinere Metalloberflächen erhalten werden und nicht vielleicht Beimengungen an die Oberfläche treten.

Wie vorn näher ausgeführt ist, wird das gemessene Haltepotential V_A der bestrahlten Schicht bei Metallen nur durch die langwellige Grenze des *Auffängers* beeinflusst. Hat der Auffänger eine kürzere Grenzwellenlänge, so ist V_A klein, hat es eine längere,

1) A. Goetz, Ztschr. f. Phys. 53. S. 494. 1929.

2) G. Mönch, Ztschr. f. Phys. 47. S. 522. 1928.

3) Wenn man die Umständlichkeit nicht fürchtet, kann man bei metallischen Oberflächen das Kontaktpotential natürlich zu jeder Beobachtung immer von neuem bestimmen.

so ist V_A hoch. Millikan maß z. B. an Na gegen einen unempfindlicheren Auffänger für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ eine Höchstaufladung von $-2,05$ Volt, bei Na als Auffänger wäre sie positiv gewesen. Wir wollen die Höchstaufladungen für die nämliche Wellenlänge in den verschiedenen hier untersuchten Fällen vergleichen. Für $\lambda = 214 \text{ m}\mu$ ergab sich (ohne Abzug oder Addition von Kontaktpotentialunterschieden)

- a) an Ag gegen Ag als Auffänger 0,80—1,30 Volt
- b) an Ag_2S gegen Ag als Auffänger 0,13—0,55 „
- c) an Ag gegen Ag_2S als Auffänger 1,20—1,30 „
- d) an Ag_2S gegen Ag_2S als Auffänger 0,50—0,88 „

Zu a: Würde man annehmen, daß die innere (massive) Ag-Kugel und die äußere durch Glasversilberung hergestellte Ag-Schicht keinen Kontaktpotentialunterschied besitzen, so wäre bei einer langwelligen Grenze des Senders und Auffängers von $272 \text{ m}\mu$ für $\lambda = 214 \text{ m}\mu$ eine Aufladung auf 1,23 Volt zu erwarten; dagegen ergäbe sich 0,82 Volt, wenn die langwellige Grenze der äußeren Kugel $250 \text{ m}\mu$ wäre.

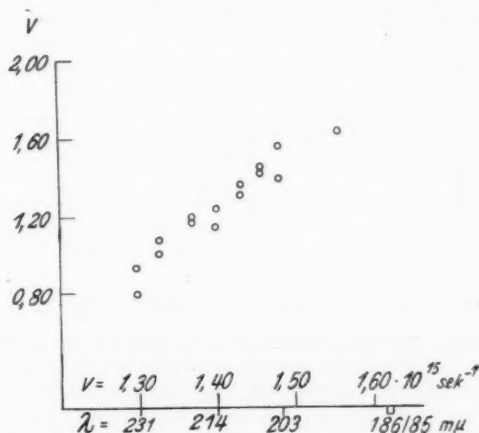
Zu b: Weil hier gegen den nämlichen Empfänger gemessen wurde, wäre die gleiche Aufladung zu erwarten, weil der Unterschied im Kontaktpotential und in der Elektronenenergie sich bekanntlich aufhebt, zum mindesten bei Metallen. Das Abweichen von der Erwartung zeigt, daß durch die Abspaltung von Elektronen auf der Ag_2S -Kugel positive Ladungen entstehen, die trotz der weitaus hinreichenden Leitfähigkeit nicht rasch neutralisiert werden.

Zu c: Der geringe Schwankungsbereich rührt davon her, daß weniger zahlreiche Messungen vorliegen. Man findet keinen großen Unterschied gegenüber den Aufladungswerten unter a; die Erniedrigung des Aufladungswertes infolge der Kontaktpotentialänderung wird aufgehoben durch positive Ladungen, die durch Elektronenabgabe (Streulicht) auf der Ag_2S -Kugel entsteht.

Zu d: Der Vergleich von a mit b und der von c mit d zeigt die gleichartige positive Aufladung der inneren Ag_2S -Kugel infolge Elektronenabgabe in beiden Fällen. Der Vergleich von b mit d zeigt, daß Ag_2S auch als Auffänger infolge Streulichtes positive Ladungen auf seiner Oberfläche trägt.

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß eine genaue Bestätigung der Beziehung $V = \frac{h}{e} (\nu - \nu_0)$ erst möglich ist, wenn die Gesetzmäßigkeiten der Oberflächenbeladung quantitativ bekannt sind. Ähnliche Messungen wurden daher nur mehr an AgJ unternommen.

Messungen an AgJ: Die Messungen wurden nach den Erfahrungen mit Ag_2S nur mit der Zusammenstellung AgJ gegen Ag als Auffänger durchgeführt. Auch bei diesem Stoff, einem



Höchstaufladung von AgJ gegen Ag als Auffänger. Es ist jeweils der höchste und niederste in der Meßreihe beobachtete Wert eingetragen.

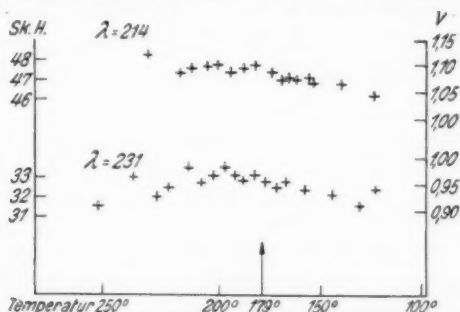
Die Steigung entspricht $h \approx 5 \cdot 10^{-27}$

Fig. 9

reinen Ionenleiter finden Oberflächenaufladungen statt. Bereits bei mehrfacher, hintereinander durchgeführter Bestimmung innerhalb einer Meßreihe ergaben sich schwankende Werte der Höchstaufladung. Fig. 9 gibt für jede Wellenlänge den höchsten und niedersten beobachteten Wert. Addiert man auch hier versuchsweise die bei Ag gegen Ag erhaltenen Rückstromwerte, so kommt man auf eine Neigung, die $h = 6,2 \cdot 10^{-27}$ entspricht. Weil die Ausbeute von AgJ kleiner ist als von Ag_2S , ist der Einfluß des Rückstromes sicher noch größer. Man dürfte daher zweifellos noch etwas größere Werte für die Rückstromkorrektur

annehmen und fände dann auch hier — an einem reinen Elektrolyten — die Einsteinsche Beziehung erfüllt.

Temperaturabhängige Messungen: Wie vorne ausgeführt wurde, kann sich eine Änderung der Austrittsarbeit nur geltend machen, wenn der sich ändernde Stoff den Auffänger bildet. Fig. 10 zeigt das Ergebnis solcher Messungen. Innerhalb der Genauigkeit ist darnach keine Änderung der Austrittsarbeit von Ag_2S am Umwandlungspunkt zu beobachten. Falls das mehrfach erwähnte besondere Verhalten von Halbleiteroberflächen



Höchstaufladung von Ag gegen Ag_2S als Auffänger mit abnehmender Temperatur. Am Umwandlungspunkt des Ag_2S (179°) ist kein Sprung des Kontaktpotentials zwischen Ag_2S und Ag zu beobachten (Ordinate mit versetztem Nullpunkt)

Fig. 10

in diesem Fall die Sicherheit der Messung nicht beeinträchtigt, kann man auf die Verschiedenheit gegenüber Sn hinweisen, wo Messungen von A. Goetz¹⁾ einen Sprung in der Austrittsarbeit infolge von Umwandlungserscheinungen erwiesen haben.

Auf Bestimmung der Höchstgeschwindigkeit an anderen Stoffen wurde verzichtet, da die Störungen durch Oberflächenaufladungen zunächst eine genauere Bestätigung der Beziehung $eV = h(\nu - \nu_0)$ ausschließen und ernsthafte Zweifel gegen ihre Gültigkeit auch für diese Stoffe nicht erhoben werden.

§ 5. Versuchsanordnung und Meßverfahren für die spektrale Verteilung

Die Versuchsanordnung unterschied sich von der bei den Messungen der Höchstgeschwindigkeit verwendeten nur durch

1) A. Goetz, Ztschr. f. Phys. 53. S. 494. 1929.

das Versuchsgefäß. Beim größeren Teil der Beobachtungen wurde das in Fig. 1b dargestellte Gefäß verwendet; die zu belichtende Platte *P* trägt die verschiedenen Substanzen und ist leicht auswechselbar. In dieser Anordnung erhält man die Ausbeute auf auffallende Energie. Um CuO-, Cu₂O- und Cu-Oberflächen zu erhalten, wurden Platten aus Elektrolytkupfer im elektrischen Ofen unter Luftzutritt rund 12 Std. auf 950° erhitzt. Die Oberfläche bestand dann aus CuO; die Platten wurden unverändert eingesetzt. Nach der Messung ließ sich durch Behandlung mit Schmirgelpapier das darunter befindliche Cu₂O freilegen, das dann zum nächsten Versuch diente. Zum Schluß wurden auch am darunterliegenden Kupfer Vergleichsmessungen ausgeführt.

Fuchsin¹⁾ und Cyanin²⁾ wurden durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung als dicker Überzug auf eine Metallplatte (Zn) gebracht.

Die Schichten der Silberhalogenide sind durch Einwirken der Halogendämpfe bei erhöhter Temperatur auf (handelsübliches 1000-feines) Silber im Dunkeln oder bei Rotlicht erhalten worden; sie wurden zunächst vor Licht geschützt.

Bei einigen Versuchen wurde auch das Gefäß der Fig. 1a verwendet; das Licht fiel dabei nur auf die äußere Kugel; in diesem Fall wird die gesamte einfallende Energie auch absorbiert (Form des schwarzen Körpers; Ausbeute auf absorbierte Energie).

Der Spannungsunterschied zwischen der bestrahlten Oberfläche und dem Auffänger wurde in beiden Anordnungen stets so hoch gewählt, daß Sättigungsstrom vorhanden war.

Meßverfahren: Die Messung der absoluten Energie des Lichtes, die für die Bestimmung der Ausbeute erforderlich ist, geschah mit einer Mikrothermosäule von Kipp & Sohn, Delft, in Verbindung mit verschiedenen Galvanometern. Die beiden hauptsächlich verwendeten Anordnungen hatten eine Empfindlichkeit von $5,8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kal}}{\text{sek} \cdot \text{Skt.}}$ (Endausschlag) und $20,6 \cdot 10^{-8} \text{kal/Skt.}$ (Stoßausschlag). Geeicht wurde mit der Hefnerlampe.

Besonders einfach wäre die Messung, wenn man z. B. mit einer Schlittenverschiebung Thermosäule und Versuchsgefäß abwechselnd in den Strahlengang bringen oder einen bestimmten

1) Technisches Fuchsin.

2) Cyanin, Roß puriss. von Merck.

Bruchteil des Lichtes auf die Thermosäule abzweigen könnte. Diese Möglichkeit kann jedoch in unserem Fall aus zwei Gründen nicht ausgenützt werden. Einerseits reichte bei den kürzesten Wellenlängen (infolge der beträchtlichen Absorption unserer Quarzoptik) die Intensität nicht mehr aus, um sicher zu messen, andererseits ist es wegen der schon über kurze Zeiten außerordentlich schwankenden Lichtintensität des Funkens erforderlich, daß die in das Versuchsgefäß einfallende Lichtmenge bzw. ein abreflektierter bekannter Bruchteil vollkommen gleichzeitig gemessen wird. Aus beiden Gründen wurde der Umweg über eine Cd-Zelle gewählt, die mit der Thermosäule absolut geeicht wurde. Die Einzelheiten sind unten angegeben.

Die Kapazität wurde in bekannter Weise durch Ladungsteilung bestimmt. Sie betrug $4,5 \cdot 10^{-12}$ F und $51,1 \cdot 10^{-12}$ F bei dem Gefäß der Fig. 1a samt Elektrometer und Drehkondensator (Min. und Max.) und $36,3 \cdot 10^{-12}$ F für das beim Gefäß der Fig. 1a verwendete System.

Bei den Messungen ist die Absorption des Quarzfensters rechnerisch berücksichtigt, nicht aber der Reflexionsverlust der im Sichtbaren „schwarzen“ Thermosäule.

Lichtmessung mit der Cd-Zelle: Die selbst hergestellte Cd-Zelle stand stets unter einer Triebspannung von 293 Volt (aus einer kleinen Batterie von kleinen Cu-Zn-Elementen). Leider hatte die Zelle infolge der Siegellackkittung des Quarzfensters kein Hochvakuum, so daß nicht bei Sättigung gemessen werden konnte. Wegen des langsam zunehmenden Gasdrucks änderten sich die Ströme für gleiche einfallende Lichtstärke bei gleicher Wellenlänge stetig mit der Zeit; die spektrale Verteilung (Verhältnismerte) blieb jedoch über viele Monate merklich unverändert.

In bekannter, jedoch verbesserter Weise wurde folgendermaßen gemessen: Vor dem letzten Spalt S_1 (vgl. Fig. 11) ist eine Quarzplatte so aufgestellt, daß sie den von ihr reflektierten Lichtbruchteil schräg nach oben zurückwirft. Dort befindet sich die Cd-Zelle mit einem Spalt S_2 vor ihrer Verschlußplatte, der ebenso breit ist wie S_1 . Die beiden Spalte S_1 und S_2 entsprechen sich optisch.

Die Aufladung der Zelle¹⁾ in dieser Anordnung ist für jede

1) Die Cd-Zelle war über Schutzrohrleitungen mit einem Kondensator und einem Einfeldenelektrometer (konstant gehaltene Gesamtkapazität rd. $6 \cdot 10^{-10}$ F.) verbunden.

Es gelten dann folgende Gleichungen:

$$J_s = J_e \cdot (1 - r)(1 - a)$$

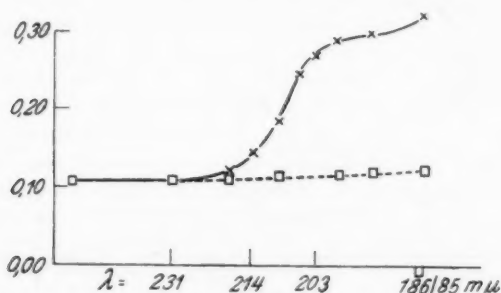
$$J_r = J_e \cdot r$$

$$J_w = J_r \cdot (1 - \rho)(1 - a)$$

also

$$\frac{J_w}{J_s} = \frac{r(1 - \rho)(1 - a)}{(1 - r)(1 - a)}$$

Das ist derjenige Bruchteil der auf die Thermosäule treffenden Energie, welcher in die Zelle fällt. Wenn zufällig Reflexionsplatte R und Verschußplatte der Cd-Zelle gleich absorbieren,



Schwächung des Lichtes durch die (kristalline) Quarz-verschußplatte des Versuchsgefäßes

× beobachtete Schwächung

□ Reflexionsverlust berechnet aus $2 \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$

Der Unterschied zwischen beidem entspricht der Absorption

Fig. 12

ist das Verhältnis nahezu r , weil die senkrechte Reflexion ρ und die schräge r bei dem geringen Reflexionswinkel noch fast gleich sind.

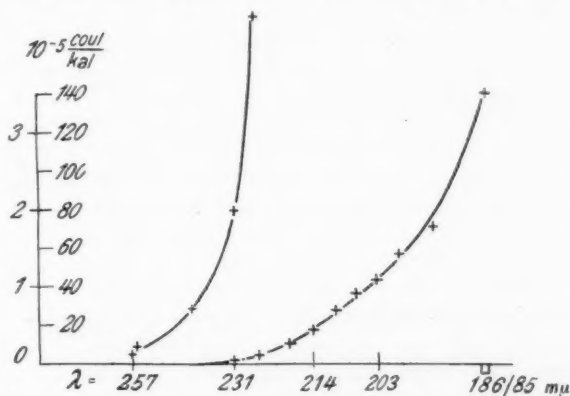
Die Absorption von Quarz unterhalb $210 \text{ m}\mu$ ist etwas durchaus Unbestimmtes. Ohne Zweifel ist reiner Quarz bis weit ins Schumangebiet hinein durchlässig; im Sichtbaren nicht erkennbare äußerst geringe Verunreinigungen völlig klaren Quarzes genügen jedoch in diesem kurzwelligen Gebiet, um in 2 mm dicker Schicht schon starke Absorption zu verursachen.

Die Schwächung, die an der 2,0 mm dicken Verschlussplatte des Versuchsgefäßes bestimmt wurde, gibt Fig. 12 als Beispiel.

Bei einer anderen Platte gleicher Dicke war der Absorptionsverlust (Reflexion abgezogen) durchweg etwa halb so groß.

§ 6. Meßergebnisse (spektrale Verteilung)

Ausbeutemessungen an Schwefelsilber: Fig. 13 zeigt den Verlauf der Ausbeute.¹⁾ Die Messungen sind mit doppelt zerlegtem Licht und mit dem kugelförmigen Versuchsgefäß ausgeführt.



Absolute Ausbeute an Ag_2S auf absorbierte Energie bezogen (Versuchsgefäß Fig. 1 a). Für die linke Kurve gilt der linke Maßstab

Fig. 13

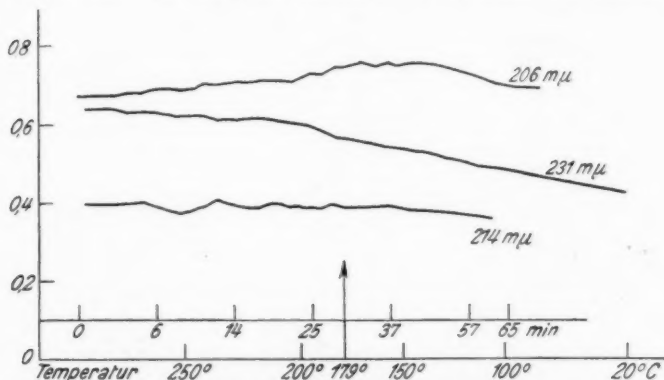
Der Einwand liegt nahe, daß die lichtelektrische Wirkung auch bei den Silberhalogeniden ganz oder teilweise von Silber herrührt, das durch Zersetzung im Licht gebildet wird. Atomares Silber, das als Ergebnis der quantenhaften Absorption gebildet werden kann, kommt wegen seiner hohen Ionisierungsarbeit wohl nicht als Elektronenquelle in Frage. Um kolloidale Ausscheidung von Silber zu erzeugen, ist nach Koch und Mitarbeitern sehr starke Bestrahlung oder längere Wartezeit nötig. Dann müßte eine merkliche zeitliche Änderung stattfinden. Von

1) Auf den Abszissen ist bei allen Figuren die Frequenz aufgetragen und die Wellenlänge nur beigeschrieben.

einer Verschiebung der langwelligen Grenze bzw. einer Erhöhung der Ausbeute durch längere Belichtung war aber nichts zu bemerken (vgl. unten).

Möglich scheint jedoch eine zeitliche Verminderung der Ausbeute zu sein. Dies wäre so zu deuten, daß ein Teil des Lichtes im ausgeschiedenen Silber absorbiert würde, also nur mehr ein kleinerer Bruchteil auf das unzersetzte Salz wirkte.

Temperaturabhängige Messungen der Ausbeute an Ag_2S zeigt Fig. 14 für drei Wellenlängen in relativem Maß. Die Beobachtungen sind mit langsam sinkender Temperatur ausgeführt.



Ausbeute an Ag_2S mit sinkender Temperatur. Relativwerte für $\lambda = 231, 214, 206 \text{ m}\mu$. (Willkürliche Einheiten.) Die Geschwindigkeit der Abkühlung ist aus den eingetragenen Zeitmarken zu ersehen. Die Änderung der Gasbeladung verursacht gewisse Schwankungen, ein Sprung am Umwandlungspunkt ist aber nicht zu erkennen

Fig. 14

Bei hohen Temperaturen war das Vakuum manchmal unter dauerndem Pumpen nur $3 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$, während nach Absinken der Temperatur wieder Klebevakuum herrschte. Man hat in diesem Fall mit Gasabgabe durch den Siegelack trotz seiner Wasserkühlung zu rechnen. Eine gewisse Temperaturabhängigkeit ist selbstverständlich, weil sich die Gasanlagerung ändern kann. Wichtig ist jedoch, daß am *Umwandlungspunkt* kein Sprung der Ausbeute zu erkennen ist. Verzögerungserscheinungen bei der Ag_2S -Umwandlung liegen nach unveröffentlichten hiesigen Beobachtungen nicht vor.

Ausbeutemessungen an CuO, Cu₂O, Cu, Fuchsin und Cyanin und den Silberhalogeniden: Die Meßergebnisse sind in Figg. 15 bis 17 wiedergegeben. Man findet überall den üblichen Anstieg. Bei Fuchsin und Cyanin beginnt er erst bei sehr kurzen Wellenlängen. Daraus erklärt sich, daß in früherer Zeit mit Kohlebogen keine Wirkung erhalten wurde.¹⁾

An Fuchsin und einigen ähnlichen Farbstoffen wurden von Predwotidelew und Netchaeva²⁾ in unzerlegtem Quecksilberlicht Messungen mit Schichten verschiedener Dicke ausgeführt und periodische Änderungen gefunden. Die Verfasser haben geglaubt, eine quantitative Deutung auf Grund der Annahme geben zu können, daß für die gefundene Erscheinung die Wellenlängen $\lambda = 690, 405, 365 \text{ m}\mu$ verantwortlich zu machen sind. Unsere Ausbeutekurven zeigen aber, daß die beobachtete lichtelektrische Wirkung fast ausschließlich von den Linien der Hg-Lampe bei 200—185 m μ verursacht wird und daß Linien über 260 m μ oder gar über 360 m μ überhaupt keine Elektronen auszulösen vermögen wie das bereits qualitativ von Gudden angegeben wurde.³⁾ Die von Hlučka⁴⁾ und Akulov⁵⁾ vorgeschlagene Deutung der genannten Messungen, die auch eine Wirkung der Linien um 400 m μ annimmt und quantitativ bestätigt schien, kann ebenfalls nicht aufrechterhalten werden.

Bei den *Silberhalogeniden* geschah die erste Belichtung durch Glimmer als Filter mit der unzerlegten Hg-Lampe⁶⁾ Bereits vom ersten Augenblick der Belichtung an wurde beobachtet und dadurch geprüft, ob vielleicht durch Silberausscheidung eine Verschiebung der langwelligen Grenze und eine Zunahme der Ausbeute eintrete. Eine Erhöhung der lichtelektrischen Wirkung des Hg-Lichtes mit der Zeit konnte (innerhalb etwa 10 Min.) aber nicht festgestellt werden. Versuche mit unzerlegtem Hg-Licht wurden auch an Ag₂S ausgeführt.

1) O. Knoblauch, Ztschr. f. phys. Chem. **29**, S. 533. 1899.

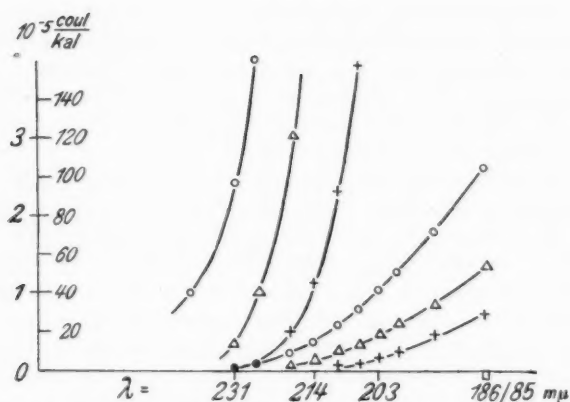
2) A. Predwotidelew u. N. Netchaeva, Ztschr. f. Phys. **29**, S. 332. 1924.

3) B. Gudden, *Lichtelektrische Erscheinungen* (Struktur der Materie Bd. 8.) S. 113. Springer 1928.

4) F. Hlučka, Ztschr. f. Phys. **38**, S. 589. 1926.

5) N. Akulov, Ztschr. f. Phys. **41**, S. 920. 1927.

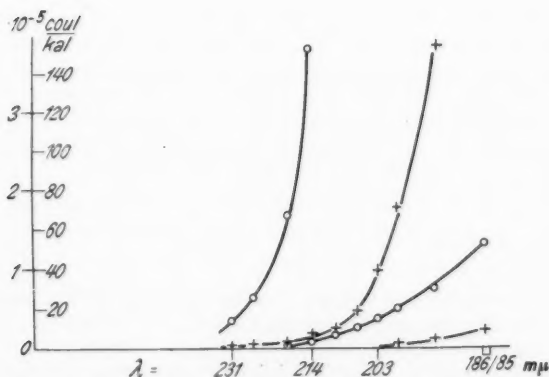
6) Bei diesen Versuchen betrug die Kapazität durch Weglassen einer Zwischenleitung nur $\sim 8 \cdot 10^{-12} \text{ F}$.



Absolute Ausbeute an CuO , Cu_2O , Cu auf auffallende Energie bezogen
(Versuchsgefäß Fig. 1 b)

Es gilt \circ für Cu, Δ für Cu_2O , + für CuO
Für die linken 3 Kurven gilt der linke Maßstab

Fig. 15



Absolute Ausbeute an Fuchsin und Cyanin (auf auffallende Energie)

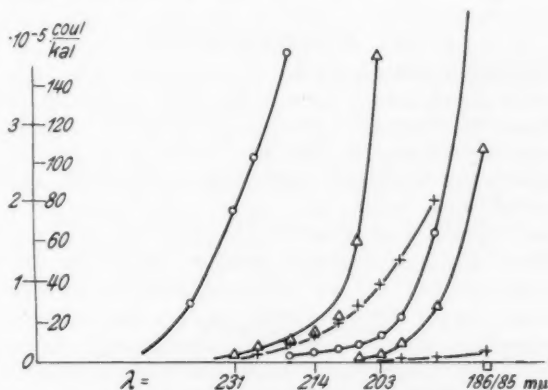
Es gilt \circ für Cyanin und + für Fuchsin
Für die linken 2 Kurven gilt der linke Maßstab

Fig. 16

Die Beobachtungen hinter Glimmer und Uviolglas als Filter zeigten ferner, daß die Ag-Halogenide und Ag_2S keinesfalls über $300\text{ m}\mu$ hinaus äußere lichtelektrische Wirkung aufweisen. Im einzelnen wurde gefunden, daß

Ag_2S und AgJ hinter Glimmer keine, hinter Uviolglas schwache
 AgBr „ „ „ „ „ „ eben noch
 nachweisbare
 AgCl „ „ „ „ „ „ keine

Wirkung zeigte. Der Glimmer war ab $275\text{ m}\mu$, das Uviolglas ab $245\text{ m}\mu$ völlig undurchlässig.



Ausbeute an AgJ , AgBr , AgCl (auf auffallende Energie)

Es gilt \circ für AgJ , \triangle für AgBr , $+$ für AgCl

Für die linken 3 Kurven gilt der linke Maßstab

Fig. 17

Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch mit jüngst erschienenen relativen Ausbeutemessungen von Krüger und Ball¹⁾, die eine Ausdehnung der äußeren lichtelektrischen Wirkung bei Ag_2S und AgJ bis $405\text{ m}\mu$, bei AgBr bis $334\text{ m}\mu$ bei AgCl bis $312\text{ m}\mu$ fanden. Vorsichtige Schätzung der Lichtintensitäten, der Kapazitäten usw. ergibt, daß die Empfindlichkeit (auf gleiche auffallende Energie bezogen) bei meinen Messungen sicher nicht kleiner war als bei Krüger und Ball.

1) F. Krüger u. A. Ball, Ztschr. f. Phys. 55. S. 28. 1929.

Die Verschiedenheit des Ergebnisses rührt unseres Erachtens davon her, daß von diesen Forschern nur mit *einfacher* Zerlegung des Lichtes *ohne* Verbindung mit Filtern gearbeitet wurde. Kurzwelliges Streulicht ist daher nicht sicher vermieden; das ist aber im Gebiet kleiner Ausbeuten unbedingt erforderlich, um so mehr als an den Silberhalogeniden die Ausbeute um 200 $m\mu$ (letzte Linien der Hg-Lampe) groß wird.

Mit den mitgeteilten Befunden stimmen dagegen Messungen von Toy, Edgerton und Vick¹⁾ überein, nach denen hinter „Vitaglas“ von einer Durchlässigkeit bis 280 $m\mu$ an den drei Silberhalogeniden keine Elektronenauslösung eintritt.

§ 7. **Schlußbemerkungen**

Möglichkeit photochemischer Umsetzungen: Da viele Verbindungen durch kurzwelliges Licht zersetzt werden, können Messungen im Ultraviolett durch mögliche photochemische Umsetzungen gestört werden. Man kann daher bezweifeln, ob Ausbeutemessungen an lichtempfindlichen Stoffen mehr als qualitative Bedeutung haben.

Im Verlauf meiner Versuche bin ich jedoch zu der Ansicht gekommen, daß eine vielleicht wirklich vorhandene Änderung keinesfalls groß ist. Bei den Ag-Halogeniden, deren Lichtempfindlichkeit bis ins Sichtbare reicht, möchte man erwarten, daß die langwellige Grenze durch Silberausscheidung während der Belichtung ins langwellige Ultraviolett rückt. Meine Beobachtungen an frischen und alten Schichten lassen von einer solchen Veränderung nichts erkennen. Im Gegenteil zeigten im Dunkeln hergestellte Schichten sowohl im ersten Augenblick der Belichtung mit unzerlegtem Hg-Licht durch Glimmer oder Uviolglasfilter, als auch nach Belichtungszeit keine Zunahme der Wirkung oder überhaupt keine Wirkung. Die Beobachtung mit Filter ist besonders beweisend, weil bei diesem Vorgehen die Wellenlängen über rund 275 und 245 $m\mu$ (Durchlässigkeitsgrenze der Filter) mit sehr starker Intensität auf die bestrahlte Schicht wirken, so daß eine entstehende Silberoberfläche sich sofort durch starke Elektronenabgabe bemerkbar gemacht hätte. Es scheint, daß die manchmal an einer Verfärbung erkennbare Ag-Ausscheidung hauptsächlich im Innern erfolgt.

1) F. C. Toy, H. A. Edgerton u. J. O. C. Vick, Phil. Mag. 3. S. 482. 1927.

Eine Störung der Ausbeutemessungen durch die Aufladung der Oberfläche (gemäß § 3) nehmen wir nicht an, weil Sättigung erzielt werden konnte.

Es kann nicht behauptet werden, daß sich bei meinen Messungen wirkliche Materialkonstanten ergeben haben. Selbst bei Metallen konnte man bisher lediglich den Zusammenhang der Ausbeute mit der Vorbehandlung (Entgasung) in vielen Fällen ziemlich festlegen, nicht aber einwandfrei bis zu Materialkonstanten vordringen. Theoretische Deutungen müssen daher mit aller Vorsicht diesen heute leider bestehenden Unsicherheiten Rechnung tragen.

Nach Abschluß der Arbeit erschien eine Untersuchung von J. Werner¹⁾ über das photoelektrische Verhalten von Salzen. Der Verf. findet im unzerlegten Hg-Licht bei einigen praktisch isolierenden Salzen ein Nachlassen der lichtelektrischen Wirkung mit der Zeit, die als Folge einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen gedeutet wird. Ob Änderungen der Ausbeute oder eine Verschiebung der langwelligen Grenze vorliegt, kann aus seinen Versuchen nicht entnommen werden. Bei meinen Versuchen, die keine Dauerbelichtung im unzerlegten Licht umfassen, waren vergleichbare Erscheinungen nicht zu beobachten.

Zusammenfassung

1. An Ag_2S -Oberflächen macht sich die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung bei 179° (Übergang von elektrolytischer zu gemischter Leitung) in der lichtelektrischen Ausbeute nicht bemerkbar.

2. Am $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ und AgJ wird näherungsweise lineare Abhängigkeit der Höchstenergie von der Frequenz entsprechend der Beziehung $V_m = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$ beobachtet. Die errechneten h -Werte liegen teilweise zu niedrig; als Ursache wird eine qualitativ festgestellte Aufladung der Halbleiteroberflächen erkannt.

3. Bedingungen und Korrekturen für eine fehlerfreie Messung der Höchstenergien werden besprochen.

4. An Ag_2S , AgJ , AgBr , AgCl , CuO , Cu_2O , Cu , Fuchsin und Cyanin wird die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ausbeute für auffallende Energie bis herab zur Wellenlänge $185 \text{ m}\mu$ ermittelt. Vgl. Figg. 13, 15, 16, 17.

1) J. Werner, *Ztschr. f. Phys.* 57. S. 192. 1929.

5. Die Gesamtheit dieser an Elektronenleitern, elektrolytischen und gemischten Leitern durchgeführten Messungen zeigt hinsichtlich der langwelligen Grenze, der relativen spektralen Verteilung oder der absoluten Ausbeute nur Unterschiede, die sogar von einem einzigen Metall, etwa Pt, bei Verschiedenheit der Vorbehandlung überschritten werden.¹⁾ Diese sowie die unter 1. und 2. genannten Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die äußere lichtelektrische Wirkung vom Leitungscharakter unabhängig ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Hrn. Prof. Dr. B. Gudden bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung, für wertvolle Ratschläge und die stete Hilfsbereitschaft zu herzlichem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und ihrem Elektrophysikausschuß haben wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung herzlich zu danken.

1) Die Grenzwellenlänge von Pt ist z. B. nach Lukirsky und Priležaev (Ztschr. f. Phys. **49**. S. 236. 1928) $302\text{ m}\mu$, nach Werner (Upsala Univ. Arsskr. 1914) $285\text{ m}\mu$, nach Du Bridge (Proc. Nat. Amer. **12**. S. 162. 1926) $191\text{ m}\mu$, nach Tucker (Phys. Rev. **22**. S. 574. 1923) $185\text{ m}\mu$.

(Eingegangen 28. Februar 1930)

Die Entropien eines Kristalls und seiner Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur

Von G. Tammann

(Mit 4 Figuren)

Die Differenz der thermodynamischen Potentiale, ζ , eines Stoffes in jenen beiden Zuständen ist:

$$(1) \quad \zeta_2 - \zeta_3 = E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3) T + (v_2 - v_3) p,$$

wo E die Energien, η die Entropien und v die Volumen der Masseneinheit des Stoffes bezeichnen, der Index 3 bezieht sich auf den Kristall der Index 2 auf die unterkühlte Flüssigkeit und bei noch tieferen Temperaturen auf die in Glas übergegangene unterkühlte Flüssigkeit. Bei der Gleichgewichtstemperatur von Kristall und Flüssigkeit, beim Schmelzpunkt T_1 , ist

$$\zeta_2 = \zeta_3,$$

bei tieferen Temperaturen:

$$\zeta_2 > \zeta_3.$$

Wenn der Druck p sehr gering ist, so ist das letzte Glied der Gleichung (1) zu vernachlässigen. Dann gilt für T_1

$$(2) \quad (E_2 - E_3)_{T_1} = (\eta_2 - \eta_3) \cdot T_1 = R,$$

wo R die Schmelzwärme der Masseneinheit ist.

Für eine andere Temperatur ist

$$(3) \quad \zeta_2 - \zeta_3 = \int_T^{T_1} (\eta_2 - \eta_3) dT,$$

da

$$\zeta_2 - \zeta_3 = \int_T^{T_1} \left(\frac{d\zeta_2}{dT} - \frac{d\zeta_3}{dT} \right) dT$$

und

$$\frac{d\zeta}{dT} = -\eta$$

sind.

Für eine beliebige Temperatur gilt also:

$$(4) \quad (E_2 - E_3)_T = \int_T^{T_1} (\eta_2 - \eta_3) dT + (\eta_2 - \eta_3) T.$$

In dem Diagramm¹⁾, Fig. 1, entsprechen Energiebeträgen und Wärmemengen Flächen. Bei der Gleichgewichtstemperatur T_1 sind die Größen der Gleichung (2) gleich dem Rechteck $abcd$, bei der Temperatur T ist $(E_2 - E_3)_T$ gleich der Fläche $abef$ plus dem Rechteck $efgh$ und bei $T = 0$ ist $(E_2 - E_3)_{T=0}$ gleich der Fläche aOb .

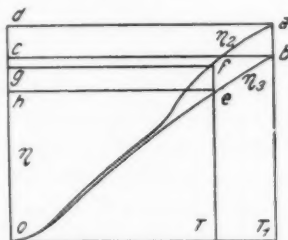


Fig. 1

Zur Berechnung der beiden η -Kurven ist zu verfahren wie folgt:

c_2 und c_3 sind die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, aus ihnen ergeben sich die η -Werte nach

$$(5) \quad \eta = \int \frac{c}{T} dT.$$

Man hat also die Quotienten c/T zu bilden und sie in Abhängigkeit von T darzustellen. In Fig. 2 ist das für Äthylalkohol ausgeführt. Die Flächen zwischen jeder der beiden Kurven und der T -Achse wurden ermittelt von $T = 0$ bis T und zwar für passende Temperaturintervalle von etwa 20 bis 100° , und die Summen dieser Werte, die η_2 - und η_3 -Werte, wurden für die betreffende Höchsttemperatur in das η - T -Diagramm, Fig. 3, übertragen.

Die beiden η -Kurven sind unter der Annahme gezeichnet, daß bei $T = 0$ $\eta_2 - \eta_3 = 0$ ist.

1) G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1923, S. 59—61.

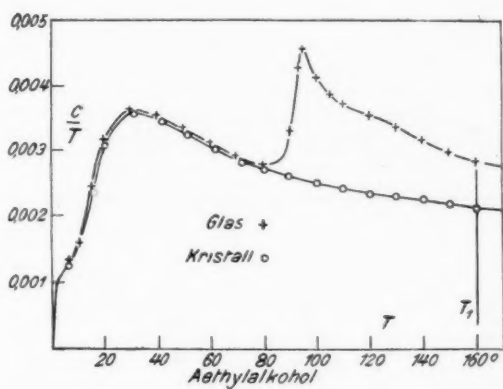


Fig. 2

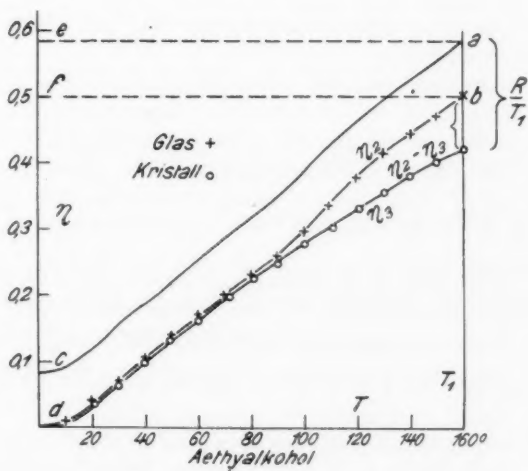


Fig. 3

Wenn diese Annahme zutrifft, so müßte bei T_1 nach Gleichung (2)

$$\eta_2 - \eta_3 = \frac{R}{T_1}$$

sein.

Das trifft aber in keinem der 5 Fälle zu, wie aus der Tabelle zu ersehen ist:

Stoff	$\frac{R}{T_1}$	$\eta_2 - \eta_3$	$\Delta \eta_{T=0} = \frac{R}{T_1} - (\eta_2 - \eta_3)$
Äthylalkohol ¹⁾	0,162	0,082	0,080
n-Propylalkohol ²⁾	0,154	0,079	0,075
Betol ³⁾	0,041	0,034	0,007
Benzophenon ³⁾	0,073	0,049	0,024
Glyzerin ⁴⁾	0,163	0,316	- 0,153

Die Annahme, daß beim absoluten Nullpunkt die Differenz der Entropien des Glases und des Kristalls verschwindet, ist also nicht zutreffend, wenn auch in der Nähe des absoluten Nullpunkts die spezifischen Wärmen von Glas und Kristall nicht wesentlich verschieden sind.

Wollte man dennoch annehmen, daß bei $T = 0$ $\eta_2 = \eta_3$ wird, so müßten bei ganz tiefen Temperaturen die beiden η -Kurven so weit auseinander gehen, um sich bei $T = 0$ wieder zu treffen, daß das Flächenstück zwischen ihnen gleich der Fläche $abef$ wird. Eine so starke Abweichung der η_2 und η_3 voneinander in der Nähe von $T = 0$ ist aber nicht wahrscheinlich.

Da bei T_1 $\eta_2 - \eta_3 = \frac{R}{T_1}$ sein muß, so ist die η_2 -Kurve bd (Fig. 3) in der Richtung der η -Achse parallel sich selbst bis zum Punkte a zu verschieben, bei dem die Differenz $\frac{R}{T_1} - (\eta_2 - \eta_3)$ verschwindet; das findet statt, wenn die Kurve bd die Lage ac

1) G. S. Parks, Journ. Amer. Chem. Soc. 47. S. 338. 1925.

2) G. S. Parks u. H. M. Huffmann, Journ. Phys. Chem. 31. S. 1842. 1927.

3) F. Koref, Berl. Sitzungsber. 1910, S. 260.

4) G. E. Gibson u. W. E. Giaque, Journ. Amer. Chem. Soc. 45. S. 93. 1923.

erreicht hat. Der Flächeninhalt des Streifens $abdc$ ist gleich dem Rechteck $abfe$, und daher ist $(\eta_2 - \eta_3)_{T=0}$ gleich cd .

Bei den vier ersten Stoffen der Tabelle ist $\frac{R}{T_1} > (\eta_2 - \eta_3)_{T_1}$. Beim Glycerin gilt die umgekehrte Beziehung. Die Kurve bd ist daher nicht zu größeren, sondern zu kleineren η -Werten zu verschieben. Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, wechselt $(\eta_2 - \eta_3)$

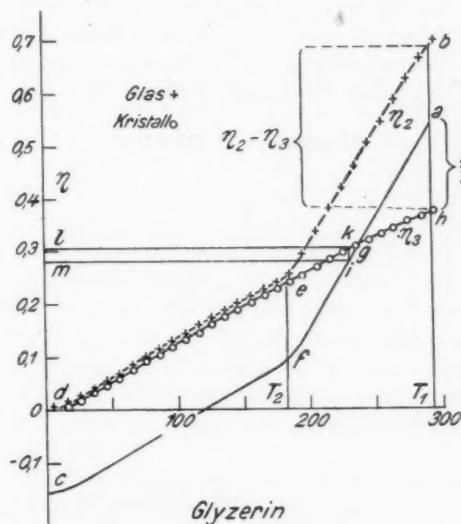


Fig. 4

bei $T = 238^\circ$ das Vorzeichen, wodurch die Möglichkeit einer zweiten Gleichgewichtstemperatur der Kristalle mit der isotropen Phase gegeben ist. Diese Gleichgewichtstemperatur T_2 ist durch die Bedingung:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d\eta_2}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\eta_3}{dT} dT$$

oder

$$\int_{T_1}^{T_2} (\eta_2 - \eta_3) dT = 0$$

bestimmt. Diesen Gleichungen entspricht die Gleichheit der beiden Flächenstücke ahg und efg . Beim Kreisprozeß werden sie in entgegengesetztem Sinne umfahren, daher ist die Summe der aufgenommenen und abgegebenen Entropien gleich Null.

$(\eta_2 - \eta_3)$ geht bei $T = 238^\circ$ durch Null. $(E_2 - E_3)$ geht bei $T = 230^\circ$ durch Null: bei dieser Temperatur ist die Fläche abg gleich den Flächen $gki + kilm$, und schließlich geht auch die Differenz $(\zeta_2 - \zeta_3)$ bei $T = 182^\circ$ durch Null, weil hier die Flächen ahg und efg einander gleich werden.

Beim Unterschreiten dieser Temperatur sollten die Glyzerinkristalle sich in das Glyzeringlas verwandeln.

(Eingegangen 23. März 1930)

Zur Quantelung der Wellenfelder *Von L. Rosenfeld*

Einleitung

Wesentliche Fortschritte in der Formulierung der allgemeinen Quantengesetze der elektromagnetischen und materiellen Wellenfelder haben neuerdings Heisenberg und Pauli¹⁾ erzielt, indem sie die von Dirac erfundene „Methode der nochmaligen Quantelung“ systematisch entwickelten. Neben gewissen sachlichen Schwierigkeiten, die viel tiefer liegen, trat dabei eine eigentümliche Schwierigkeit formaler Natur auf: der zum skalaren Potential kanonisch konjugierte Impuls verschwindet identisch, so daß die Aufstellung der Hamiltonschen Funktion und der Vertauschungsrelationen nicht ohne weiteres gelingt. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit sind bisher drei Methoden vorgeschlagen worden, die zwar ihren Zweck erfüllen, aber doch schwerlich als befriedigend betrachtet werden können.

1. Die erste Heisenberg-Paulische Methode ist ein rein analytischer Kunstgriff.²⁾ Man fügt zur Lagrangefunktion gewisse Zusatzglieder hinzu, die mit einem kleinen Parameter ε multipliziert sind und bewirken, daß der obenerwähnte Impuls nicht mehr verschwindet. In den Schlußresultaten muß man dann zum Limes $\varepsilon = 0$ übergehen. Die ε -Glieder führen aber zu unphysikalischen Rechenkomplikationen³⁾ und zerstören die charakteristische Invarianz der Lagrangefunktion gegenüber der Eichinvarianzgruppe.

2. Die zweite Heisenberg-Paulische Methode⁴⁾ benutzt hingegen wesentlich diese Invarianz. Dem skalaren Potential

1) W. Heisenberg u. W. Pauli, Ztschr. f. Phys. 56. S. 1. 1929; ebenda 59. S. 168. 1930. Im folgenden mit H. P. I bzw. II zitiert.

2) H. P. I, S. 24—26, 30ff.

3) Vgl. L. Rosenfeld, Ztschr. f. Phys. 58. S. 540. 1929.

4) H. P. II.

wird ein bestimmter, beliebiger Wert, z. B. Null, gegeben; dann liefert die Hamiltonsche Methode eine Bewegungsgleichung weniger. Lautet nun die fehlende Gleichung $C = 0$, so findet man auf Grund der Eichinvarianz der Hamiltonfunktion $C = \text{konst.}$ Die Wahl des Wertes 0 für diese Konstante bedeutet die Beschränkung auf eines von verschiedenen untereinander nicht kombinierenden Termsystemen. Das Auszeichnen einer Komponente des Viererpotentials bringt aber mit sich die Notwendigkeit eines Beweises für die relativistische Kovarianz des Verfahrens; und dieser Nachweis ist sehr mühsam.

3. Die Fermische Methode¹⁾ besteht auch im Hinzufügen von Zusatzgliedern zur Lagrangefunktion derart, daß kein Impuls mehr identisch verschwindet. Damit die so erhaltenen Feldgleichungen mit den gewöhnlichen übereinstimmen, müssen gewisse Nebenbedingungen erfüllt sein; es muß dann gezeigt werden, daß, wenn diese Nebenbedingungen auf einem Schnitt $t = \text{const}$ gelten, sie sich dann von selbst im Laufe der Zeit fortpflanzen. Der Nachteil dieser Methode ist der, daß wiederum die Eichinvarianz zerstört wird.

Nun ist das identische Verschwinden der genannten Impulskomponente keineswegs eine vereinzelte Erscheinung; denn der Grund dafür ist eben die Eichinvarianz der Lagrangefunktion, wie eine leichte, weiter unten ausführlich dargelegte Überlegung zeigt. Analoges, d. h. allgemeiner das Auftreten von identischen Relationen zwischen den Variablen und den konjugierten Impulsen, ist in allen Fällen zu erwarten, wenn die Lagrangefunktion eine geeignet gebaute Gruppe gestattet. Bei der näheren Untersuchung dieser Verhältnisse an Hand des besonders lehrreichen Beispiels der Gravitationstheorie, wurde ich nun von Prof. Pauli auf das Prinzip einer neuen Methode freundlichst hingewiesen, die es in durchaus einfacher und natürlicher Weise gestattet, das Hamiltonsche Verfahren beim Vorhandensein von Identitäten auszubilden, ohne den Nachteilen der bisherigen Methoden ausgesetzt zu sein. Im folgenden wird der Gegenstand zunächst vom all-

1) Vgl. H. P. II, S. 171, Fußnote.

gemeinen gruppentheoretischen Standpunkt behandelt, sodann an Hand verschiedener physikalischer Beispiele illustriert.¹⁾

Erster Teil: Allgemeine Theorie

§ 1. Ansätze über die Lagrange-Funktion und die zugrunde gelegte Gruppe

Wir betrachten irgendein dynamisches System, definiert durch Feldgrößen Q_a (x^1, x^2, x^3, x^4), welche von den Raumkoordinaten x^1, x^2, x^3 und von der Zeitkoordinate $x^4 = ct$ (und nicht, wie bei H. P., $x^4 = ict!$) abhängen. Über die Lagrange-funktion $\mathfrak{L}(Q; \partial Q / \partial x)$ brauchen wir keine Annahme zu machen, solange wir im Rahmen der klassischen Theorie bleiben, d. h. mit lauter c -Zahlen operieren; betrachten wir aber die Variablen Q_a als q -Zahlen (während die Raumzeitkoordinaten immer c -Zahlen bleiben), so müssen wir berücksichtigen, daß der Satz von der Ableitung einer Funktionenfunktion seine allgemeine Gültigkeit verliert²⁾; wollen wir also (und das wird der Fall sein) gewisse Eigenschaften der Lagrange-funktion, die aus diesem Satz fließen, beibehalten, so sind wir genötigt, über die Funktion \mathfrak{L} solche einschränkenden Annahmen zu machen, daß die betreffenden Eigenschaften trotz des Versagens des genannten Satzes gültig bleiben. Es zeigt sich nun, daß diese Einschränkungen zwar vom mathematischen Standpunkt sehr weitgehend sein müssen, daß sie jedoch bei den physikalisch interessanten Lagrange-funktionen erfüllt sind. Sie betreffen einmal die analytische Beschaffenheit der Lagrange-funktion: diese soll höchstens quadratisch in den Ableitungen der Q_a sein; ferner die Reihenfolge der miteinander nicht vertauschbaren Größen.

Zur Abkürzung schreiben wir oft $\mathcal{Q}_{a,\nu}$ statt $\frac{\partial Q_a}{\partial x^\nu}$, auch \dot{Q}_a statt $Q_{a,4} \equiv \frac{\partial Q_a}{\partial x^4}$. Ferner unterdrücken wir die Summa-

1) Hier möchte ich ein für allemal betonen, daß die in den Arbeiten H. P. I und II behandelten Spezialfälle mir oft den Weg zur gewünschten Verallgemeinerung zeigten. Es hätte wenig Zweck, im folgenden jedesmal darauf hinzuweisen.

2) Vgl. H. P. I, S. 18, ferner S. 14, Fußnote 1.

tionszeichen gemäß der bekannten Regel. Mit diesen Festsetzungen lautet nun unser Ansatz für die Lagrangefunktion:

$$(1) \quad 2\mathfrak{L} = Q_{a,\nu} \mathfrak{A}^{\alpha,\beta\mu}(Q) Q_{\beta,\mu} + Q_{a,\nu} \mathfrak{B}^{\alpha\nu}(Q) + \mathfrak{B}^{\alpha\nu}(Q) Q_{a,\nu} + \mathfrak{C}(Q).$$

Obwohl nur die \dot{Q}_a mit den Q_a nicht vertauschbar sind, müssen wir doch auch für die anderen Ableitungen an einer bestimmten Reihenfolge festhalten; denn gewisse Operationen, z. B. d/dx^4 , verwandeln die betreffenden Größen in andere, die untereinander nicht mehr vertauschbar sind, so daß das Resultat einer solchen Operation von der ursprünglichen Reihenfolge abhängt.

Da die c -Zahlüberlegungen oft an Allgemeinheit und Eleganz überlegen sind, wollen wir sie im folgenden zuweilen zur ersten Übersicht benutzen und nachher die für die q -Zahltheorie erforderlichen Modifikationen andeuten. Um aber unnötige Wiederholungen zu vermeiden, reden wir auch bei c -Zahlen von Vertauschungsrelationen, wobei wir natürlich die korrespondierenden Poissonschen Klammersymbole meinen.

Nun zur Definition der Transformationsgruppe, welche die Lagrangefunktion (in einem näher zu präzisierenden Sinne) gestatten soll. Es liegt uns in dieser Untersuchung keineswegs daran, die größtmögliche Allgemeinheit anzustreben, sondern die Darstellung nur so allgemein zu halten, daß in den physikalischen Anwendungen die tieferen Zusammenhänge klar hervortreten. Wir fragen also nicht nach der allgemeinsten Gruppe, die bei gegebener Lagrangefunktion Identitäten von der oben besprochenen Art zur Folge hat, sondern wir legen eine speziellere, wenn auch ausgedehnte, Klasse von kontinuierlichen unendlichen Gruppen zugrunde, von der wir zeigen, daß sie bei beliebiger Lagrangeschen (c -Zahl-)Funktion zu Identitäten führen.¹⁾

Wir charakterisieren unsere Gruppe durch ihre infinitesimale Transformation; wir nehmen an, daß sich sowohl die x^ν wie die Q_a auf bestimmte Weise transformieren, und zwar

1) Die dabei benutzte Methode gibt übrigens sofort die Antwort auf die eben aufgeworfene allgemeine Frage. Bei speziellem Bau der Lagrangefunktion braucht die Gruppe sogar nicht unendlich zu sein, um Identitäten zu bedingen.

hängen die δx^r bzw. δQ_a ab von r_0 willkürlichen reellen Funktionen $\xi^r(x)$ ($r = 1, 2, \dots, r_0$) und ihren Ableitungen bis zur Ordnung k bzw. j ; die Koeffizienten dieser Ableitungen sollen reell sein und (hierin liegt die Spezialisierung der Gruppen) in δx^r nur von den x^r , in δQ_a nur von den x^r und den Q_a (und nicht von den Ableitungen der Q_a) abhängen. In Formeln:

$$(2) \quad \begin{cases} \delta x^r = a_r^{v,0}(x) \xi^r(x) + a_r^{v,\sigma}(x) \frac{\partial \xi^r}{\partial x^\sigma} + a_r^{v,\sigma \dots \tau}(x) \frac{\partial^k \xi^r}{\partial x^\sigma \dots \partial x^\tau}, \\ \delta Q_a = c_{ar}^0(x, Q) \xi^r(x) + c_{ar}^\sigma(x, Q) \frac{\partial \xi^r}{\partial x^\sigma} \\ \quad + c_{ar}^{\sigma \dots \tau}(x, Q) \frac{\partial^j \xi^r}{\partial x^\sigma \dots \partial x^\tau}. \end{cases}$$

Dazu kommt noch die wesentliche Voraussetzung, daß¹⁾

$$(3) \quad j \geq k + 1.$$

Was die Vertauschungseigenschaften der in (2) vorkommenden Funktionen betrifft, so sollen die ξ^r c -Zahlen sein und diese Eigenschaft bei allen Transformationen der Gruppe (2) behalten (wie es ja der Festsetzung, daß die ξ^r nur von den x^r abhängen, entspricht). Da die a nur von den x^r abhängen, dürfen wir sie gleichfalls als c -Zahlen betrachten. Dann sind auch die δx^r c -Zahlen, wie es sein muß, damit wir die x^r selber als c -Zahlen behandeln dürfen.

Die wichtigsten in der Physik vorkommenden Gruppen fallen unter diesen Typus (vgl. den zweiten Teil dieser Arbeit).

Es bleibt jetzt noch übrig, auszudrücken, daß das Integral

$$\int \mathfrak{L} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4$$

bei den Transformationen (2) invariant bleibt. Zu dem Zwecke führen wir zunächst einige Begriffe ein.

Neben die „lokale“ Variation $\delta \Phi(x, Q, \partial Q / \partial x, \dots)$ tritt die „substantielle“ Variation

$$(4) \quad \delta^* \Phi = \delta \Phi - \frac{d\Phi}{dx^r} \delta x^r;$$

1) Wir setzen $\frac{\partial^0 \xi}{(\partial x)^0} \equiv \xi$ und $\frac{\partial^{-1} \xi}{(\partial x)^{-1}} \equiv 0$.

wenn wir die transformierten Größen mit einem Strich versehen, so ist

$$\delta \Phi = \Phi'[x'; Q'(x'); \dots] - \Phi[x; Q(x); \dots],$$

während

$$\delta^* \Phi = \Phi'[x; Q'(x); \dots] - \Phi[x; Q(x); \dots]$$

bedeutet. Daraus folgen unmittelbar die wichtigen, auch für q -Zahlen gültigen Formeln:

$$(5) \quad \delta^* \frac{d\Phi}{dx^v} = \frac{d}{dx^v} \delta^* \Phi,$$

$$(6) \quad \delta \frac{d\Phi}{dx^v} = \frac{d}{dx^v} \delta \Phi - \frac{d\Phi}{dx^2} \frac{d\delta x^2}{dx^v}.$$

Eine Größe \mathfrak{R} heißt eine skalare Dichte (in bezug auf die Gruppe), wenn sie folgende Transformationseigenschaft hat:

$$(7) \quad \delta^* \mathfrak{R} + \frac{d}{dx^v} (\mathfrak{R} \delta x^v) = 0,$$

oder auch nach (4)

$$(8) \quad \delta \mathfrak{R} + \mathfrak{R} \frac{d\delta x^v}{dx^v} = 0.$$

Größen hängen im allgemeinen von zweierlei Indizes ab: erstens von Indizes $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, deren Wertebereich derjenige vom Index α in Q_α ist, zweitens von Indizes μ, ν, \dots , die, wie der Index von x^v , von 1 bis 4 laufen. Insbesondere vertritt der Index r von ξ^r ein oder mehrere Systeme von Indizes $(\alpha, \beta, \dots; \mu, \nu, \dots)$, die in einer beliebigen eindimensionalen Folge numeriert sind. Die Indizes von der Art α, β, \dots können auch ihrerseits mehrfach sein und insbesondere Systeme von Indizes μ, ν, \dots enthalten.

Ein kontravarianter Tensor $K^{\alpha v}$ wird definiert durch die Transformationseigenschaft

$$(9) \quad \delta K^{\alpha v} = K^{\alpha \mu} \frac{d\delta x^v}{dx^\mu} - \frac{K^{\beta v} \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_\alpha}}{\frac{\partial Q_\alpha}{\partial Q_\alpha}};$$

im Falle der q -Zahlen enthält diese Erklärung wegen des unterstrichenen Gliedes eine Willkür, welche wir durch die Festsetzung

$$\underline{K^{\beta v} \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_\alpha}} = \frac{1}{2} \left(K^{\beta v} \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_\alpha} + \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_\alpha} K^{\beta v \dagger} \right)$$

beseitigen; dabei bezeichnet x^\dagger das hermitisch konjugierte (adjungierte) von x . [Im folgenden gebrauchen wir allgemein die Bezeichnung

$$\underline{x} = \frac{1}{2}(x + x^\dagger).]$$

Durch diese Festsetzung bleibt ein hermitischer Tensor nach einer beliebigen Transformation der Gruppe hermitisch.

Ein kovarianter Tensor $K_{\alpha\nu}$ hat die Transformationseigenschaft:

$$(10) \quad \delta K_{\alpha\nu} = -K_{\alpha\mu} \frac{d\delta x^\mu}{dx^\nu} + \underline{K_{\beta\nu} \frac{\partial \delta Q_\alpha}{\partial Q_\beta}};$$

analog zu (9) und (10) wird die Variation des gemischten Tensors $K_{\alpha\beta\dots\gamma\delta\dots\mu\nu\dots\pi\varrho\dots}$ gebildet.

Eine Tensordichte $\mathfrak{K}^{\alpha\nu}$ transformiert sich wie das Produkt eines Tensors $K^{\alpha\nu}$ mit einer skalaren Dichte \mathfrak{K} , also:

$$(11) \quad \delta \mathfrak{K}^{\alpha\nu} = \mathfrak{K}^{\alpha\mu} \frac{d\delta x^\nu}{dx^\mu} - \underline{\mathfrak{K}^{\beta\nu} \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_\alpha}} - \mathfrak{K}^{\alpha\nu} \frac{d\delta x^\mu}{dx^\mu}.$$

Jetzt sind wir imstande, die Invarianzforderung bezüglich der Lagrangefunktion \mathfrak{L} zu formulieren. Damit nämlich das Integral $\int \mathfrak{L} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4$ invariant ist, soll nach bekannten

Schlüssen ¹⁾ \mathfrak{L} bis auf eine Divergenz $\mathfrak{L}' \equiv \frac{d\mathfrak{K}^\nu}{dx^\nu}$ eine skalare Dichte sein. In Formeln:

$$(12) \quad \delta(\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') + (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}') \frac{d\delta x^\nu}{dx^\nu} = 0.$$

Da es uns, wie gesagt, nicht auf die größte Allgemeinheit ankommt, wollen wir uns damit begnügen, der Reihe nach folgende charakteristische Fälle zu behandeln:

1° $\mathfrak{L}' = 0$, d. h. \mathfrak{L} ist selber eine skalare Dichte:

$$(13) \quad \delta \mathfrak{L} + \mathfrak{L} \frac{d\delta x^\nu}{dx^\nu} = 0;$$

1) Vgl. etwa E. Noether, Gött. Nachr. 1918. S. 211. — Die Divergenz $\frac{d\mathfrak{K}^\nu}{dx^\nu}$ tritt dann auf, wenn das Integral $\int \mathfrak{L} dx^1 \dots dx^4$ nicht bei beliebigem Integrationsgebiet invariant ist, sondern nur wenn die \mathfrak{K}^ν am Rande verschwinden.

$2^0 \mathfrak{L}'$ enthält die zweiten Ableitungen

$$Q_{a, \nu e} \equiv \frac{\partial^2 Q_a}{\partial x^\nu \partial x^e}$$

nur linear, d. h.

$$(14) \quad \mathfrak{L}' \equiv \frac{d}{dx^\nu} [\underbrace{f^{\nu, ae}(Q) Q_{a, e}}]$$

und es ist $j = 0^2$ [vgl. Formel (3)].

In beiden Fällen zerfällt die Untersuchung in zwei Schritte:

- a) Durchführung des erweiterten Hamiltonschen Verfahrens;
- b) Beweis der Kovarianz desselben bezüglich der betrachteten Gruppe.

Wir beginnen mit dem ersten Falle.

§ 2. Die konjugierten Impulse und die Identitäten

Von jetzt an legen wir also die Forderung (13) zugrunde.

Wir setzen zunächst

$$(15) \quad \mathfrak{P}^{a\nu} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{a, \nu}}$$

und nehmen als Impulse

$$(16) \quad \mathfrak{P}^a \equiv \mathfrak{P}^{a4} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{Q}_a}.$$

Beschränken wir uns zuerst auf die klassische (c -Zahl-) Theorie.

Ersetzen wir in (13) die δQ_a , $Q_{a, \nu}$ und δx^ν durch ihre Werte (2), (6) als Funktionen der ξ^r und Ableitungen, so bekommen wir mehrere Identitäten, indem wir ausdrücken, daß die Koeffizienten der einzelnen Ableitungen von ξ^r identisch verschwinden sollen. Diese Identitäten enthalten aber im allgemeinen die \dot{Q}_a nicht nur durch die soeben eingeführten Funktionen \mathfrak{P}^a , sondern auch in anderen Verbindungen (z. B. durch die anderen $\mathfrak{P}^{a\nu}$, $\nu \neq 4$); für die Auflösung des Gleichungssystems (16) nach den \dot{Q}_a bieten sie also kein Interesse: sie stellen einfach Beziehungen dar, die jede Lösung $\dot{Q}_a(Q, \mathfrak{P})$ dieses Systems von selbst erfüllt. Wesentlich anders liegen aber die Verhältnisse, wenn einige der betrachteten Identitäten nur die Q_a (nebst räumlichen Ableitungen) und die \mathfrak{P}^a enthalten: sie bedeuten dann, daß die Gleichungen (16) nicht alle

voneinander unabhängig sind, so daß die allgemeine Lösung von gewissen willkürlichen Parametern (genauer: Raumzeitfunktionen) abhängt.

Nun tritt der letztere Fall bei der Gruppe (2) immer auf. Die höchsten in (13) vorkommenden Ableitungen von ξ^r sind die

$$\frac{\partial^{j+1} \xi^r}{\partial x^\sigma \dots \partial x^\tau \partial x^\nu};$$

nach der Voraussetzung (3) lauten die entsprechenden Identitäten

$$(17c)^1) \quad \sum \mathfrak{P}^{\alpha\nu} c_{\alpha\tau}^{\sigma\dots\tau} \equiv 0,$$

wobei die Summe sich über alle Permutationen der Zahlen ν, σ, \dots, τ erstreckt. Für $\nu = \sigma = \dots \tau = 4$ hat man insbesondere

$$(18c) \quad \mathfrak{P}^{\alpha} c_{\alpha\tau}^{44\dots4} \equiv 0:$$

da nun die c nur die Q_α enthalten, haben wir in (18c) r_0 Identitäten von der zuletzt besprochenen Form vor uns, welche wir „eigentliche“ Identitäten nennen wollen. Es ist ferner leicht einzusehen, daß im allgemeinen (d. h. falls die Lagrangefunktion keine spezielleren Eigenschaften besitzt) keine weiteren eigentlichen Identitäten vorkommen. Die allgemeinste Lösung $\dot{Q}_\alpha(Q, \mathfrak{P}, \lambda)$ von (16) hängt also von r_0 willkürlichen Parametern λ ab.

In den bisherigen, in der Einleitung erwähnten Methoden half man sich entweder durch Zerstören der Invarianzeigenschaft der Lagrangefunktion (1. und 3. Methode) oder durch Auszeichnung einer speziellen Lösung $\dot{Q}_\alpha(Q, \mathfrak{P}, \lambda^0)$ (2. Methode). Im Gegensatz dazu ist der Grundgedanke der neuen Methode der, die Hamiltonsche Funktion in der üblichen Weise mittels der allgemeinen Lösung $\dot{Q}_\alpha(Q, \mathfrak{P}, \lambda)$ mit unbestimmten λ^r zu konstruieren, ohne sich zunächst um die eigentlichen Identitäten zu kümmern: Feldgleichungen und Vertauschungsrelationen haben die kanonische Form, die ersteren enthalten die λ^r . Zu diesem kanonischen Schema kommen schließlich die eigentlichen Identitäten als Nebenbedingungen hinzu. Wir werden

1) Den Nummern der Formeln, die nur für c -Zahlen unbeschränkte Gültigkeit besitzen, wird der Buchstabe c angehängt.

sehen, daß diese Methode außer ihrer Einfachheit noch den großen Vorteil hat, daß der Kovarianzbeweis des Verfahrens ohne Schwierigkeit durchführbar ist.

§ 3. Übergang zu den q -Zahlen

Zuvor müssen wir untersuchen, wie sich beim Übergang zu den q -Zahlen die eben geschilderten Verhältnisse gestalten. Nach (1) lautet dann (15):

$$(19) \quad \mathfrak{P}^{a\tau} = \frac{1}{2}(\mathfrak{p}^{a\tau} + \mathfrak{p}^{a\tau i}) = \underline{\mathfrak{p}^{a\tau}},$$

mit

$$(20) \quad \mathfrak{p}^{a\tau} = \mathfrak{A}^{a\tau; \beta\mu} Q_{\beta, \mu} + \mathfrak{B}^{a\tau}.$$

Durch einen Strich über einen Index von der Art $\mu: \bar{\mu}$ deuten wir an, daß er nur von 1 bis 3 läuft; für überstrichene Indizes soll die Regel vom Weglassen des Summenzeichens ebenfalls gelten. Mit dieser Bezeichnung schreiben wir nach (19) und (20)

$$(21) \quad \begin{cases} \mathfrak{P}^a = \underline{\mathfrak{p}^a}, \\ \mathfrak{p}^a = \mathfrak{A}^{a\beta} \dot{Q}_\beta + \mathfrak{D}^a, \end{cases}$$

wobei

$$(22) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}^{a\beta} \equiv \mathfrak{A}^{a4; \beta 4} \\ \mathfrak{D}^a \equiv \mathfrak{A}^{a4; \beta \bar{\mu}} Q_{\beta, \bar{\mu}} + \mathfrak{B}^{a4} \end{cases}$$

gesetzt ist. Es ist in diesen Formeln

$$\mathfrak{A}^{a\tau; \beta\mu} = \mathfrak{A}^{\beta\mu; a\tau},$$

insbesondere

$$\mathfrak{A}^{a\beta} = \mathfrak{A}^{\beta a},$$

angenommen worden, was natürlich keine Einschränkung bedeutet.

Die Überlegung des vorigen Paragraphen liefert jetzt statt (17c) und (18c)

$$(23) \quad \sum \frac{c_{a\tau}^{\sigma \dots \tau} \mathfrak{p}^{a\tau}}{c_{a\tau}^{\sigma \dots \tau}} = 0$$

und

$$(24) \quad \frac{c_{a\tau}^{4 \dots 4} \mathfrak{p}^a}{c_{a\tau}^{4 \dots 4}} = 0.$$

Da insbesondere (24) in den \dot{Q}_a identisch gilt, so ist nach (21)

$$(25) \quad c_{a\tau}^{4 \dots 4} \mathfrak{A}^{a\beta} = 0,$$

$$(26) \quad c_{a\tau}^{4 \dots 4} \mathfrak{D}^a = 0:$$

die Koeffizienten der Lagrangefunktion müssen u. a. diese Beziehungen erfüllen, damit \mathfrak{L} die verlangte Dichte-eigenschaft haben kann. Die Relationen (25) und (26) heben wir für späteren Gebrauch hervor.

Nun aber können wir nicht weiterkommen, ohne etwas über die Vertauschungsrelationen $[Q_\alpha, \dot{Q}_\beta]$ zu wissen. Wenn wir die \dot{Q}_β als Funktionen der Q_α und \mathfrak{P}^α kennen würden, so könnten wir den Wert von $[Q_\alpha, \dot{Q}_\beta]$ aus den kanonischen Vertauschungsrelationen, die wir, wie gesagt, beizubehalten wünschen, ableiten. Es ist indessen nicht einmal von vornherein sicher, ob wir aus (21) die \dot{Q}_β als Funktionen der Matrizen \mathfrak{P}^α ableiten können, oder nur als Funktionen der Matrixelemente von \mathfrak{P}^α . Der einzige Ausweg ist der, daß wir versuchsweise eine Annahme über $[Q_\alpha, \dot{Q}_\beta]$ machen, auf Grund deren die Lösung von (21) die Gestalt $\dot{Q}_\alpha(Q, \mathfrak{P}, \lambda)$ annimmt und nachher prüfen, ob die gemachte Annahme mit den kanonischen Vertauschungsrelationen verträglich ist.

Eine naheliegende Annahme ist folgende: die $[Q_\alpha, \dot{Q}_\beta]$ sollen *schiefe* Funktionen¹⁾ von den Q_α und $Q_{\alpha, \bar{\nu}}$, nicht aber von den \dot{Q}_α (bzw. den \mathfrak{P}^α) sein. (Ob dabei, wenn Q_α und \dot{Q}_β im selben Punkt genommen sind, unbestimmte Faktoren, wie $\delta(0)$, vorkommen, ist gleichgültig). Führen wir einige unmittelbare Folgerungen dieser Annahme an:

1. Nach (20) sind ebenfalls die $[Q_\alpha, \mathfrak{p}^{\beta \nu}]$ und $[Q_\alpha, \mathfrak{p}^{\beta \nu \dagger}]$ schiefe Funktionen der Q_α und $Q_{\alpha, \bar{\nu}}$ allein.

2. Die $[Q_\alpha, \dot{Q}_\beta]$, $[Q_\alpha, \mathfrak{p}^{\beta \nu}]$ und $[Q_\alpha, \mathfrak{p}^{\beta \nu \dagger}]$ sind mit jeder Funktion der Q_α und $Q_{\alpha, \bar{\nu}}$ vertauschbar.

3. Es ist

$$(27) \quad [Q_\alpha, \mathfrak{p}^{\beta \nu}] = [Q_\alpha, \mathfrak{p}^{\beta \nu \dagger}].$$

Infolgedessen kann man statt (23) und (24)

$$(28) \quad \sum c_{\alpha \bar{\nu}}^{\sigma \dots \tau} \mathfrak{P}^{\alpha \nu} = 0,$$

$$(29) \quad \mathfrak{F}_r \equiv c_{\alpha \bar{\nu}}^{4 \dots 4} \mathfrak{P}^\alpha = 0$$

schreiben.

Aus (25) folgt nun, daß die N linearen Gleichungen

$$(21) \quad \mathfrak{A}^{\alpha \beta} \dot{Q}_\beta + \dot{Q}_\beta \mathfrak{A}^{\beta \alpha} = 2(\mathfrak{P}^\alpha - \mathfrak{D}^\alpha)$$

1) Eine q -Zahl x heißt *schief*, wenn $x^\dagger = -x$.

nicht alle unabhängig sind, sondern daß ihre Determinante $|\mathfrak{A}^{\alpha\beta}|$ den Rang $N - r_0$ hat. Da sie symmetrisch ist, gibt es einen von Null verschiedenen Hauptminor vom Grade $N - r_0$; die dazu bezüglichen Indizes wollen wir mit einem Strich versehen:

$$|\mathfrak{A}'^{\alpha'\beta'}| \neq 0,$$

während die übrigen doppelt gestrichen seien: α'', β'', \dots . Die Determinante $|\mathfrak{A}^{\alpha'\beta''}|$, sowie ihre reziproke $|\mathfrak{A}_{\alpha'\beta''}|$, sind symmetrisch und es gilt:

$$(30) \quad \mathfrak{A}^{\alpha'\beta''} \mathfrak{A}_{\beta''\gamma''} = \delta_{\gamma''}^{\alpha'},$$

wobei δ_{β}^{α} wie üblich gleich 0 oder 1 ist; je nachdem $\alpha \neq \beta$ oder $\alpha = \beta$.

Gelingt es also, eine *spezielle* Lösung $\dot{Q}_{\beta}^0(Q, \mathfrak{P})$ von (21) zu finden, so hat die allgemeinste Lösung die Form:

$$\dot{Q}_{\beta} = \dot{Q}_{\beta}^0 + \lambda^r x_{\beta r},$$

wo die $\lambda^r r_0$ willkürliche Parameter und $x_{\beta r} r_0$ unabhängige Lösungen der homogenen Gleichungen

$$\mathfrak{A}^{\alpha\beta} x_{\beta r} + x_{\beta r} \mathfrak{A}^{\beta\alpha} = 0$$

darstellen. Nach (25) können wir nun

$$x_{\beta r} = c_{\beta r}^{4 \dots 4}$$

wählen und schreiben:

$$(31) \quad \dot{Q}_{\beta} = \dot{Q}_{\beta}^0 + \lambda^r c_{\beta r}^{4 \dots 4}.$$

Ferner behaupte ich, daß

$$(32) \quad \begin{cases} \dot{Q}_{\beta'}^0 = \frac{1}{2} \{ \mathfrak{A}_{\beta' \gamma'} (\mathfrak{P}' - \mathfrak{D}') + (\mathfrak{P}' - \mathfrak{D}') \mathfrak{A}_{\gamma' \beta'} \} \\ \dot{Q}_{\beta''}^0 = 0 \end{cases}$$

eine spezielle Lösung von (21) ist; ist dies nachgewiesen, so ist uns die Auflösung von (21) nach den \dot{Q}_{β} wirklich gelungen: denn die Lösung (31) hat offenbar die verlangte Eigenschaft, daß vermöge der kanonischen Vertauschungsrelationen $[Q_{\alpha}, \dot{Q}_{\beta}]$ eine schiefe Funktion der Q_{α} und $Q_{\alpha, \bar{y}}$ wird.

Durch Einsetzen von (32) in die linke Seite von (21), die wir für einen Augenblick \mathfrak{T}_{α} nennen wollen, bekommt man

$$\begin{aligned}
\mathcal{I}^\alpha &= \frac{1}{2} \mathcal{A}^{\alpha\beta'} \{ \mathcal{A}_{\beta'\gamma'} (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) + (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) \mathcal{A}_{\gamma'\beta'} \} \\
&+ \frac{1}{2} \{ \mathcal{A}_{\beta'\gamma'} (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) + (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) \mathcal{A}_{\gamma'\beta'} \} \mathcal{A}^{\beta'\alpha} \\
&= \mathcal{A}^{\alpha\beta'} \mathcal{A}_{\beta'\gamma'} (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) + (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) \mathcal{A}_{\gamma'\beta'} \mathcal{A}^{\beta'\alpha} \\
&+ \frac{1}{2} \mathcal{A}^{\alpha\beta'} [\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}, \mathcal{A}_{\gamma'\beta'}] + \frac{1}{2} [\mathcal{A}_{\beta'\gamma'}, \mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}] \mathcal{A}^{\beta'\alpha} \\
&= \mathcal{A}^{\alpha\beta'} \mathcal{A}_{\beta'\gamma'} (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) + (\mathcal{P}^{\gamma'} - \mathcal{D}^{\gamma'}) \mathcal{A}_{\gamma'\beta'} \mathcal{A}^{\beta'\alpha},
\end{aligned}$$

wegen der Folgerung 2 aus unserer Annahme. Für $\alpha = \alpha'$ ist bereits nach (30)

$$\mathcal{I}^{\alpha'} = 2(\mathcal{P}^{\alpha'} - \mathcal{D}^{\alpha'}).$$

Nun sind nach der Theorie der linearen Gleichungen und unter Benutzung unserer Annahme über $[Q_\alpha, \dot{Q}_\beta]$ die Identitäten (29) äquivalent mit

$$\mathcal{P}^{\alpha''} = \underline{\mathcal{A}^{\alpha''\beta'} \mathcal{A}_{\beta'\gamma'} \mathcal{P}^{\gamma'}}$$

und ebenso (26) äquivalent mit

$$\mathcal{D}^{\alpha''} = \mathcal{A}^{\alpha''\beta'} \mathcal{A}_{\beta'\gamma'} \mathcal{D}^{\gamma'};$$

folglich ist auch

$$\mathcal{I}^{\alpha''} = 2(\mathcal{P}^{\alpha''} - \mathcal{D}^{\alpha''}),$$

womit der Nachweis, daß (31), (32) die allgemeinste Lösung von (21) im Einklang mit den kanonischen Vertauschungsrelationen darstellt, vollständig erbracht ist.

§ 4. Aufstellung der Hamiltonfunktion

Klassisch lautet die Hamiltonfunktion

$$\mathfrak{H} = \mathcal{P}^\alpha \dot{Q}_\alpha - \mathfrak{L};$$

von jedem quantenmechanischen Ansatz müssen wir nun verlangen, daß

$$(33) \quad \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial Q_{\alpha, \bar{\gamma}}} = - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{\alpha, \bar{\gamma}}},$$

eine Eigenschaft, die sich für die Durchführung der Theorie als unentbehrlich erweisen wird.

Nun ist

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{\alpha, \bar{\gamma}}} \right)_{\mathfrak{P}^\alpha} = \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{\alpha, \bar{\gamma}}} \right)_{\dot{Q}_\alpha} + \underline{\left(\frac{\partial \dot{Q}_\beta}{\partial Q_{\alpha, \bar{\gamma}}} \right)_{\mathfrak{P}^\alpha} \cdot \mathfrak{P}^\beta},$$

und nach (31), (32) enthält $\left(\frac{\partial \dot{Q}_\beta}{\partial Q_{\alpha, \bar{\nu}}}\right)_{\mathfrak{P}^a}$ nicht mehr die \mathfrak{P}^a folglich dürfen wir schreiben:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{\alpha, \bar{\nu}}}\right)_{\mathfrak{P}^a} = \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{\alpha, \bar{\nu}}}\right)_{\dot{Q}_\alpha} + \underbrace{\left(\frac{\partial \dot{Q}_\beta}{\partial Q_{\alpha, \bar{\nu}}}\right)_{\mathfrak{P}^a}}_{\cdot \mathfrak{P}^\beta}.$$

Die gewünschte Eigenschaft (33) hat also der Ansatz

$$(34) \quad \mathfrak{H} = \dot{Q}_a \mathfrak{P}^a - \mathfrak{L}.$$

Da nach (25) und (26)

$$\mathfrak{L}[Q; \dot{Q}(Q, \mathfrak{P}, \lambda)] = \mathfrak{L}(Q, \dot{Q}^0)$$

ist, können wir schreiben gemäß der Bezeichnung (29)

$$(35) \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \lambda^r \mathfrak{F}_r,$$

mit

$$(36) \quad \mathfrak{H}_0 = \dot{Q}_a^0 \mathfrak{P}^a - \mathfrak{L}[Q, \dot{Q}^0(Q, \mathfrak{P})].$$

Nun setzen wir die kanonischen Vertauschungsrelationen an

$$(37) \quad \begin{cases} [Q_\alpha(\mathbf{r}), Q_\beta(\mathbf{r}')] = [\mathfrak{P}^a(\mathbf{r}), \mathfrak{P}^\beta(\mathbf{r}')] = 0, \\ [\mathfrak{P}^a(\mathbf{r}), Q_\beta(\mathbf{r}')] = \omega \delta_\beta^a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \omega = \frac{\hbar c}{2\pi i}, \end{cases}$$

sowie die Feldgleichungen

$$(38) \quad \begin{cases} [\bar{\mathfrak{H}}, Q_a] = \omega \dot{Q}_a \\ [\bar{\mathfrak{H}}, \mathfrak{P}^a] = \omega \dot{\mathfrak{P}}^a, \end{cases}$$

wobei die Bezeichnung

$$(39) \quad \bar{\mathfrak{A}} \equiv \int \mathfrak{A} d x^1 d x^2 d x^3$$

gebraucht ist; das Integrationsgebiet muß so gewählt werden, daß die Feldgrößen am Rande *konstante* Werte annehmen und zwar solche, daß \mathfrak{L} dort verschwindet.

Zu (37) und (38) kommen noch als Nebenbedingungen die eigentlichen Identitäten (29) $\mathfrak{F}_r = 0$ hinzu. Aber es muß bewiesen werden, daß es erlaubt ist, die q -Zahlen \mathfrak{F}_r alle gleichzeitig gleich Null zu setzen; mit anderen Worten, daß die \mathfrak{F}_r untereinander vertauschbar sind, wenigstens auf Grund der Nebenbedingungen $\mathfrak{F}_r = 0$ selber.

Die jetzt folgenden Betrachtungen dienen nicht nur zu diesem Zwecke, sondern sind auch für den später zu erbringenden Kovarianzbeweis grundlegend.

Wir definieren zunächst den Impuls-Energie-Pseudotensor¹⁾

$$(40) \quad \mathfrak{G}_\mu^\nu = \mathfrak{P}^{\alpha\nu} Q_{\alpha,\mu} - \delta_\mu^\nu \mathfrak{L},$$

sodann die Impuls-Energie-Pseudodichte

$$(41) \quad \mathfrak{G}_\mu \equiv \mathfrak{G}_\mu^4 = \mathfrak{P}^\alpha Q_{\alpha,\mu} - \delta_\mu^4 \mathfrak{L},$$

deren vierte Pseudokomponente die Hamiltonfunktion (34) ist:

$$\mathfrak{H} \equiv \mathfrak{G}_4 \equiv \mathfrak{G}_4^4.$$

Die Komponenten des Gesamtimpulses sind dann $\overline{\mathfrak{G}}_\nu$, die Gesamtenergie $\overline{\mathfrak{H}}$.

Die V.-R. (Vertauschungsrelationen) von $\overline{\mathfrak{H}}$ mit den Q_α , \mathfrak{P}^α sind durch (38) gegeben. Was die $\overline{\mathfrak{G}}_\nu$ betrifft, so finden wir zunächst auf Grund von (37)

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\overline{\mathfrak{G}}_\nu(r), Q_\alpha(r')] = \omega \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x^\nu} \delta(r - r'), \\ [\overline{\mathfrak{G}}_\nu(r), \mathfrak{P}^\alpha(r')] = -\omega \mathfrak{P}^\alpha \frac{\partial \delta(r - r')}{\partial x^\nu}, \end{array} \right.$$

sodann

$$[\overline{\mathfrak{G}}_\nu, \Phi(Q, \mathfrak{P})] = \omega \frac{d\Phi}{dx^\nu},$$

allgemeiner also

$$(43) \quad \omega \frac{d\Phi}{dx^\nu} = [\overline{\mathfrak{G}}_\nu, \Phi(Q, \mathfrak{P}, x)] + \omega \frac{\partial \Phi}{\partial x^\nu}.$$

Daraus folgt unmittelbar

$$(44) \quad [\overline{\mathfrak{G}}_\nu, \overline{\mathfrak{G}}_\mu] = 0:$$

ein Ausdruck für die Vertauschbarkeit der Differentiationen $\frac{d}{dx^\nu}$, dessen physikalischer Inhalt in der zeitlichen Konstanz der $\overline{\mathfrak{G}}_\nu$ als Folge der Gleichungen (38), (37) besteht.²⁾

1) Der Vorsatz „Pseudo“ deutet an, daß die betreffenden Größen keine Tensoren sind.

2) Falls die $\lambda^* x^4$ explizite enthalten, gilt (44) erst auf Grund der Nebenbedingungen (29).

§ 5. Quantenmechanischer Ausdruck
der infinitesimalen Transformation der Gruppe

In diesem Paragraphen beweisen wir den Satz:

$$(45) \quad \omega \delta^* \Phi(Q, \mathfrak{P}) = [\overline{\mathfrak{M}}, \Phi],$$

wobei

$$(46) \quad \mathfrak{M} = \mathfrak{P}^a \delta Q_a - \mathfrak{G}_\mu \delta x^\mu.$$

Dies soll auf Grund der Feldgleichungen (38) und der V.-R. (37) gelten, unter der Voraussetzung (13), daß \mathfrak{Q} eine skalare Dichte ist.

Um diesen Satz zu beweisen, genügt es zu zeigen, daß

$$(47) \quad \begin{cases} \omega \delta^* Q_a = [\overline{\mathfrak{M}}, Q_a], \\ \omega \delta^* \mathfrak{P}^a = [\overline{\mathfrak{M}}, \mathfrak{P}^a]. \end{cases}$$

Nach (37) und (42) ist, wenn man bedenkt, daß δQ_a nach (2) nur die Q_a (nicht die \mathfrak{P}^a) enthält,

$$[\overline{\mathfrak{M}}, Q_a] = \omega \delta Q_a - \frac{d Q_a}{d x^\mu} \delta x^\mu - [\overline{\delta x^4} \cdot \overline{\mathfrak{H}}, Q_a].$$

Nun ist, nach H. P. I, Formel (20),

$$(48) \quad \begin{cases} [\overline{\delta x^4} \cdot \overline{\mathfrak{H}}, Q_a] = \omega \frac{\partial (\delta x^4 \cdot \overline{\mathfrak{H}})}{\partial \mathfrak{P}^a} = \delta x^4 \cdot [\overline{\mathfrak{H}}, Q_a], \\ [\overline{\delta x^4} \cdot \overline{\mathfrak{H}}, \mathfrak{P}^a] = -\omega \left\{ \frac{\partial (\delta x^4 \cdot \overline{\mathfrak{H}})}{\partial Q_a} - \frac{d}{d x^\nu} \frac{\partial (\delta x^4 \cdot \overline{\mathfrak{H}})}{\partial Q_{a,\bar{\nu}}} \right\} \\ \quad = \delta x^4 [\overline{\mathfrak{H}}, \mathfrak{P}^a] + \omega \frac{d \delta x^4}{d x^\nu} \frac{\partial \overline{\mathfrak{H}}}{\partial Q_{a,\bar{\nu}}}. \end{cases}$$

Folglich gilt tatsächlich, mit Rücksicht auf (4), die erste Formel (47), wenn man noch die erste Feldgleichung (38) benutzt.

Analog findet man unter Berücksichtigung der zweiten Formel (48), der zweiten Feldgleichung (38) und der Formel (33)

$$(49) \quad \begin{cases} \frac{1}{\omega} [\overline{\mathfrak{M}}, \mathfrak{P}^a] = - \mathfrak{P}^\beta \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_a} - \frac{d}{d x^\nu} (\mathfrak{P}^a \delta x^\nu) \\ \quad - \frac{d \mathfrak{P}^a}{d x^4} \delta x^4 + \mathfrak{P}^{a\nu} \frac{d \delta x^4}{d x^\nu} \\ \quad = - \mathfrak{P}^\beta \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_a} + \mathfrak{P}^{a\nu} \frac{d \delta x^4}{d x^\nu} - \frac{d}{d x^\nu} (\mathfrak{P}^a \delta x^\nu). \end{cases}$$

Es bleibt nur noch übrig zu zeigen, daß die rechte Seite von (49) gleich $\delta^* \mathfrak{P}^a$ ist. Berechnen wir also direkt $\delta \mathfrak{P}^a$, oder vielmehr allgemeiner $\delta \mathfrak{P}^{a\gamma}$. Zunächst gilt:

$$(50) \quad \delta \mathfrak{P}^{a\gamma} = \delta \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{a,\gamma}} \right) = \frac{\partial (\delta \mathfrak{L})}{\partial Q_{a,\gamma}} - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{\beta,\mu}} \frac{\partial \delta Q_{\beta,\mu}}{\partial Q_{a,\gamma}},$$

und zwar bei c -Zahlen allgemein, bei q -Zahlen jedenfalls, wenn \mathfrak{L} die Form (1) hat und $\frac{\partial \delta Q_{\beta,\mu}}{\partial Q_{a,\gamma}}$ die \dot{Q}_a bzw. \mathfrak{P}^a nicht enthält. Daß letzteres in unserem Falle zutrifft, zeigt die Formel (6), welche ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Q_{a,\gamma}} \delta Q_{\beta,\mu} &= \frac{\partial}{\partial Q_{a,\gamma}} \left\{ \frac{d}{dx^\mu} \delta Q_\beta - Q_{\beta,c} \frac{d \delta x^c}{dx^\mu} \right\} \\ &= \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_a} \delta^\gamma_\mu - \frac{d \delta x^\gamma}{dx^\mu} \delta^\alpha_\beta. \end{aligned}$$

Dies, in (50) eingesetzt, liefert

$$\delta \mathfrak{P}^{a\gamma} = - \mathfrak{P}^{\beta\gamma} \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_a} + \mathfrak{P}^{a\mu} \frac{d \delta x^\gamma}{dx^\mu} + \frac{\partial (\delta \mathfrak{L})}{\partial Q_{a,\gamma}};$$

benutzen wir jetzt (13), so kommt

$$(51) \quad \delta \mathfrak{P}^{a\gamma} = - \mathfrak{P}^{\beta\gamma} \frac{\partial \delta Q_\beta}{\partial Q_a} + \mathfrak{P}^{a\mu} \frac{d \delta x^\gamma}{dx^\mu} - \mathfrak{P}^{a\gamma} \frac{d \delta x^\mu}{dx^\mu};$$

d. h. wie der Vergleich mit (11) lehrt: $\mathfrak{P}^{a\gamma}$ ist eine Tensordichte. Aus (51) folgt nun sofort mit Rücksicht auf (4) für $\delta^* \mathfrak{P}^a \equiv \delta^* \mathfrak{P}^{a4}$ der Ausdruck (49).

Somit ist die Formel (45) bewiesen.

§ 6. Die $\overline{\mathfrak{G}}$ als spezielle infinitesimale Transformationen

Betrachten wir einen bestimmten, aber beliebigen Schnitt $x^4 = x_0^4$. Auf diesem Schnitt betrachten wir die Transformationen unserer Gruppe (2), welche durch die Forderungen

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} (\xi^r)_{x^4=x_0^4} &= \left(\frac{\partial \xi^r}{\partial x^\sigma} \right)_{x^4=x_0^4} = \dots = \left(\frac{\partial^{j-1} \xi^r}{\partial x^\sigma \dots \partial x^\tau} \right)_{x^4=x_0^4} = 0, \\ \left(\frac{\partial^j \xi^r}{\partial x^\sigma \dots \partial x^\tau} \right)_{x^4=x_0^4} &= 0, \text{ wenn nicht alle } \sigma, \dots, \tau \text{ gleich } 4 \text{ sind,} \\ \left[\frac{\partial^j \xi^r}{(\partial x^4)^j} \right]_{x^4=x_0^4} &= \xi^r \end{aligned} \right.$$

definiert sind, wobei die ξ^r beliebige Raumbfunktionen sind.

Wegen der Voraussetzung (3) führen diese Transformationen nicht aus dem Schnitt $x^4 = x_0^4$ heraus. Sie bilden in jedem Punkte dieses Schnittes eine endliche kontinuierliche Untergruppe der Gruppe (2), deren infinitesimale Transformation nach (45) und (46) gegeben ist durch

$$\omega \delta^r \Phi(Q, \mathfrak{P}) = [\varepsilon^r \mathfrak{F}_r, \Phi].$$

(Hierin sind $Q, \mathfrak{P}, \mathfrak{F}_r$ für $x^4 = x_0^4$ zu nehmen.)

Der zweite Fundamentalsatz von Lie über endliche Transformationsgruppen besagt, angewandt auf diese Untergruppe, daß in jedem Punkte des Schnittes

$$[\mathfrak{F}_r, [\mathfrak{F}_s, \Phi]] - [\mathfrak{F}_s, [\mathfrak{F}_r, \Phi]] = c_{rs}^i [\mathfrak{F}_i, \Phi]$$

gilt, wo die c_{rs}^i die vom Punkte (x^1, x^2, x^3, x_0^4) abhängigen „Strukturkonstanten“ der Gruppe sind. Nach der Jacobischen Identität über Klammersymbole wird die linke Seite einfach gleich

$$[[\mathfrak{F}_s, \mathfrak{F}_r], \Phi];$$

also bekommen wir

$$(53) \quad [\mathfrak{F}_s, \mathfrak{F}_r] = c_{rs}^i \mathfrak{F}_i.$$

Daraus folgt die zur Begründung des in § 4 dargelegten Verfahrens noch nötige Tatsache, daß auf Grund von $\mathfrak{F}_r = 0$ die \mathfrak{F}_r untereinander vertauschbar sind.

§ 7. Die infinitesimale Transformation \mathfrak{M} als Integral der Bewegung

Kehren wir einen Augenblick zur reinen c -Zahltheorie zurück. Setzen wir

$$(54) \quad \mathfrak{M}^r = \underline{\mathfrak{P}^{ar} \delta Q_a} - \mathfrak{G}_\mu^r \delta x^\mu$$

und

$$(55) \quad \Omega^a = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_a} - \frac{d}{dx^r} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{a,r}},$$

so ist, wie leicht zu sehen, die Voraussetzung (13) gleichbedeutend mit

$$(56c) \quad \frac{d\mathfrak{M}^r}{dx^r} + \Omega^a \delta^r Q_a = 0;$$

berücksichtigt man nun, daß nach (46) und (54)

$$\mathfrak{M} \equiv \mathfrak{M}^4$$

und entsprechend der Bedeutung der Bezeichnung (39)

$$\frac{d \overline{\mathfrak{M}}^v}{d x^v} = 0$$

ist, so folgt aus (56c)

$$(57c) \quad \frac{d \overline{\mathfrak{M}}}{d x^4} = - \overline{\mathfrak{Q}^a \partial^* Q_a}.$$

Nun sind bekanntlich die Hamiltonschen Gleichungen (38) [vermöge der eigentlichen Identitäten (29)] äquivalent mit den Lagrangegleichungen

$$\mathfrak{Q}^a = 0.$$

Nach (57c) gilt somit, auf Grund von (13) und (38)

$$(58) \quad \frac{d \overline{\mathfrak{M}}}{d x^4} = 0.$$

Die Gleichung (56c) läßt sich nicht auf q -Zahlen übertragen. Die Ableitung von (58) gelingt jedoch unter Benutzung der nämlichen Voraussetzungen (13) und (38), bloß in etwas anderem Zusammenhang. Die beiden Relationen (13) und (38) wurden zur Ableitung der Formeln (43) und (45) wesentlich gebraucht. Wenden wir diese letzteren auf die Identität (5) an, wobei Φ nur von Q und \mathfrak{P} abhängen möge:

$$\begin{aligned} [\overline{\mathfrak{M}}, [\overline{\mathfrak{Q}}, \Phi]] &= [\overline{\mathfrak{Q}}, [\overline{\mathfrak{M}}, \Phi]] + \left[\omega \frac{\partial \overline{\mathfrak{M}}}{\partial x^v}, \Phi \right], \\ [\overline{\mathfrak{Q}}, \overline{\mathfrak{M}}] + \omega \frac{\partial \overline{\mathfrak{M}}}{\partial x^v}, \Phi &= 0 \end{aligned}$$

nach der Jacobischen Identität, oder schließlich

$$\left[\frac{d \overline{\mathfrak{M}}}{d x^v}, \Phi \right] = 0.$$

Insbesondere ist also $\frac{d \overline{\mathfrak{M}}}{d x^4}$ eine (eventuell von x^4 abhängige) c -Zahl. Nun kann diese c -Zahl, als Summe von lauter q -Zahlen, nichts anderes als Null sein. Diesen Schluß bestätigt übrigens die etwas mühsame Ausrechnung von $\frac{d \overline{\mathfrak{M}}}{d x^4}$.

Aus (58) lassen sich interessante Schlüsse ziehen über den Zusammenhang von $\overline{\mathfrak{M}}$ mit den Funktionen \mathfrak{F}_r . Durch partielle Integrationen wird $\overline{\mathfrak{M}}$ in die Form:

$$(59) \quad \overline{\mathfrak{M}} = \int dx^1 dx^2 dx^3 \sum_{i=0}^{i=j} \mathfrak{N}_r^i \frac{\partial^i \xi^r}{(\partial x^4)^i}$$

gebracht, wobei

$$(60) \quad \mathfrak{N}_r^j \equiv \mathfrak{F}_r.$$

(58) drückt sich dann folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \int dx^1 dx^2 dx^3 \sum_{i=0}^{i=j} \mathfrak{N}_r^i \frac{\partial^{i+1} \xi^r}{(\partial x^4)^{i+1}} \\ = - \int dx^1 dx^2 dx^3 \sum_{i=0}^{i=j} \frac{d \mathfrak{N}_r^i}{dx^4} \frac{\partial^i \xi^r}{(\partial x^4)^i}. \end{aligned}$$

Daraus folgert man durch Koeffizientenvergleich

$$(61) \quad \mathfrak{N}_r^i = - \frac{d \mathfrak{N}_r^{i+1}}{dx^4} \quad (i = 0, 1, \dots, j-1)$$

und

$$(62) \quad \mathfrak{N}_r^j = 0, \quad \frac{d \mathfrak{N}_r^0}{dx^4} = 0.$$

Aus (60) und (61) ergibt sich

$$(63) \quad \mathfrak{N}_r^i = (-1)^{j-i} \frac{d^{j-i} \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^{j-i}} \quad (i = 0, 1, \dots, j),$$

also für $\overline{\mathfrak{M}}$ die merkwürdige Gestalt

$$(63') \quad \overline{\mathfrak{M}} = \int dx^1 dx^2 dx^3 \sum_{i=0}^{i=j} (-1)^{j-i} \frac{d^{j-i} \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^{j-i}} \frac{\partial^i \xi^r}{(\partial x^4)^i}.$$

Die erste Identität (62) ist nach (60) trivialerweise $\mathfrak{F}_r = 0$, die zweite aber besagt, daß auf Grund der Feldgleichungen und der Identitäten (29)

$$(64) \quad \frac{d^{j+1} \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^{j+1}} = 0.$$

Dies liefert die Antwort auf die Frage, inwieweit man durch abermalige Differentiation der Nebenbedingungen (29) neue Relationen bekommt.

Ist insbesondere $j = 1$, so sind die einzigen neuen Gleichungen $\frac{d\mathfrak{F}_r}{dx^4} = 0$, d. h.

$$[\bar{\mathfrak{F}}, \mathfrak{F}_r] + \omega \frac{\partial \mathfrak{F}_r}{\partial x^4} = 0.$$

Ist nun die Lagrangefunktion von der Gestalt (1), d. h. gilt (35), so wird die letzte Gleichung mit Rücksicht auf (53)

$$[\bar{\mathfrak{F}}_0, \mathfrak{F}_r] + \omega \frac{\partial \mathfrak{F}_r}{\partial x^4} + c_r' \lambda^r \mathfrak{F}_r = 0$$

oder schließlich vermöge $\mathfrak{F}_r = 0$

$$[\bar{\mathfrak{F}}_0, \mathfrak{F}_r] + \omega \frac{\partial \mathfrak{F}_r}{\partial x^4} = 0:$$

da weder die Nebenbedingungen noch diese neuen Gleichungen die λ^r enthalten, so bleiben dieselben wesentlich unbestimmt. (Anders aber, falls $j > 1$, denn bereits $\frac{d^2 \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^2} = 0$ enthält die λ^r). Infolge der wesentlichen Unbestimmtheit der λ^r fehlen r_0 Feldgleichungen von der Form

$$\omega \mathfrak{P}^a = [\bar{\mathfrak{F}}, \mathfrak{P}^a];$$

zum Ersatz reichen gerade die Gleichungen

$$\mathfrak{R}_r^0 \equiv \frac{d\mathfrak{F}_r}{dx^4} = 0, \quad \text{d. h.} \quad [\bar{\mathfrak{F}}_0, \mathfrak{F}_r] + \omega \frac{\partial \mathfrak{F}_r}{\partial x^4} = 0$$

aus.

Im Falle $j = 0$ werden die fehlenden Feldgleichungen ersetzt durch die Identitäten $\mathfrak{F}_r = 0$ selber, die sich gemäß (64), d. h. $\frac{d\mathfrak{F}_r}{dx^4} = 0$ auf Grund der Feldgleichungen mit der Zeit fortpflanzen.

Eine letzte Bemerkung wollen wir noch an die Formel (63') anknüpfen. Fragen wir nach der Untergruppe unserer Gruppe, die alle Punkte des Schnittes $x^4 = x_0^4$ invariant läßt: diese Untergruppe ist offenbar ein *Normalteiler*. Die Bedingungen

$$\delta x^r = 0 \quad \text{für} \quad x^4 = x_0^4$$

bedeuten

$$\left(\xi^r \right)_{x^4=x_0^4} = \left(\frac{\partial \xi^r}{\partial x^a} \right)_{x^4=x_0^4} = \dots = \left[\frac{\partial^k \xi^r}{\partial x^a \dots \partial x^k} \right]_{x^4=x_0^4} = 0;$$

die Infinitesimaltransformation lautet demnach gemäß (63')

$$(65) \quad \overline{\mathfrak{S}} = \int dx^1 dx^2 dx^3 \sum_{i=k+1}^{i=j} (-1)^{j-i} \frac{d^{j-i} \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^{j-i}} \varepsilon_i^r,$$

wobei $\frac{d^{j-i} \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^{j-i}}$ für $x^4 = x_0^4$ zu nehmen ist und die

$$\varepsilon_i^r \equiv \left[\frac{\partial^i \xi^r}{(\partial x^4)^i} \right]_{x^4 = x_0^4}$$

willkürliche Raumbfunktionen sind. Die Gruppe $\overline{\mathfrak{S}}$ ist in jedem Punkte des Schnittes eine $r_0(j-k)$ -parametrische invariante Untergruppe. Die im § 6 betrachtete Gruppe (52) ist eine Untergruppe davon.

§ 8. Kovarianz des Verfahrens gegenüber der Gruppe

Mittels der im Vorangehenden gewonnenen Ergebnisse sind wir nunmehr imstande, die Frage nach der Kovarianz des Verfahrens leicht zu erledigen.

Die Formel (45) besagt, daß bei einer beliebigen Transformation der Gruppe jedes Funktional $\Phi(Q, \mathfrak{P})$ einer unitären Ähnlichkeitstransformation von der Gestalt

$$(66) \quad \Phi' = S^{-1} \Phi S$$

unterworfen ist, wobei nach (58) S zeitunabhängig ist.

Ferner gilt, wie leicht einzusehen¹⁾, Formel (45) auch für infinitesimale Transformationen \mathfrak{M} der Gruppe, d. h. es ist,

1) Ersetzt man in

$$\Phi' = \Phi + \frac{1}{\omega} [\overline{\mathfrak{M}}, \Phi]$$

Φ durch

$$\tilde{\Phi} = \Phi + \frac{1}{\omega} [\mathfrak{M}, \Phi]$$

und Φ' durch

$$\tilde{\Phi}' = \Phi' + \frac{1}{\omega} [\overline{\mathfrak{M}}, \Phi'],$$

so kommt nach leichter Rechnung

$$\tilde{\Phi}' = \tilde{\Phi} + \frac{1}{\omega} \left[\overline{\mathfrak{M}} + \frac{1}{\omega} [\overline{\mathfrak{M}}, \mathfrak{M}], \tilde{\Phi} \right].$$

Vgl. auch E. Noether, Gött. Nachr. 1918, S. 252.

wenn man alle Feldgrößen der infinitesimalen Transformation $\overline{\mathfrak{M}}$ unterwirft,

$$(67) \quad \omega \delta^* \overline{\mathfrak{N}} = [\overline{\mathfrak{M}}, \overline{\mathfrak{N}}],$$

daher allgemeiner

$$(67') \quad \overline{\mathfrak{N}} = S^{-1} \overline{\mathfrak{N}} S.$$

Aus (66) folgt unmittelbar die Invarianz der kanonischen V.-R. (37). Nach (35) besteht die Hamiltonfunktion aus einem nur von Q und \mathfrak{P} abhängigen Funktional $\overline{\mathfrak{H}}_0$ und einem Anteil $\overline{\lambda}^r \overline{\mathfrak{F}}_r$, der nach § 6 eine spezielle infinitesimale Transformation $\overline{\mathfrak{N}}$ darstellt. Wegen (66) und (67') erleiden also auch die kanonischen Feldgleichungen (38) eine (zeitlich konstante) unitäre Transformation, bei der sie bekanntlich invariant bleiben.

Es bleibt noch übrig, die Variation der linken Seiten $\overline{\mathfrak{F}}_r$ der Identitäten (29) zu untersuchen. Nach (67) beträgt sie

$$(68) \quad \omega \delta^* \overline{\mathfrak{F}}_r = [\overline{\mathfrak{M}}, \overline{\mathfrak{F}}_r].$$

Nun gilt infolgedessen, daß die durch (65) definierte Gruppe $\overline{\mathfrak{S}}$ eine invariante Untergruppe ist,

$$(68') \quad [\overline{\mathfrak{M}}, \overline{\mathfrak{F}}_r] = \sum_{i=k+1}^{i=j} \alpha_i^r \frac{d^{i-i} \overline{\mathfrak{F}}_r}{(dx^i)^{j-i}}.$$

Gemäß (68) und (68') sind also die $\delta^* \overline{\mathfrak{F}}_r = 0$, d. h. die eigentlichen Identitäten $\overline{\mathfrak{F}}_r = 0$ invariant, und zwar vermöge der Identitäten selber und eventuell deren zeitlichen Ableitungen.

§ 9. Erweiterung der Theorie auf den „zweiten Fall“ des § 1

Wir deuten kurz an, wie sich die vorige Theorie auf den am Ende des § 1 definierten „zweiten Fall“ ausdehnt.

Unsere Gruppe habe also die einfache Form:

$$(69) \quad \begin{cases} \delta x^r = 0 \\ \delta Q_a = c_{ar} \xi^r. \end{cases}$$

Mit

$$(14) \quad \mathfrak{Q} \equiv \frac{d}{dx^r} [\overline{\mathfrak{F}}^{r,ae}(Q) Q_{a,e}]$$

ist nach (12)

$$(70) \quad \delta(\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}') = 0.$$

1. Berechnen wir zunächst $\delta \mathfrak{Q}'$. Ich behaupte, daß $\delta \mathfrak{Q}'$ die Form

$$(71) \quad \delta \mathfrak{Q}' = \frac{d}{dx^\nu} (\mathfrak{R}^{\alpha\nu} \delta Q_\alpha)$$

oder

$$(72) \quad \delta \mathfrak{Q}' = \frac{d}{dx^\nu} (\mathfrak{Z}_r{}^\nu \xi^r)$$

annimmt.

Denn wir bekommen zunächst

$$\delta \mathfrak{Q}' = \frac{d}{dx^\nu} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{f}^{\nu, \alpha e}}{\partial Q_\beta} c_{\beta r} \xi^r Q_{\alpha, e} + \mathfrak{f}^{\nu, \alpha e} \frac{d(c_{\alpha r} \xi^r)}{dx^e} \right\};$$

setzen wir

$$(73) \quad r^{\alpha\nu} = - \frac{d \mathfrak{f}^{\nu, \alpha e}}{dx^e} + Q_{\beta, e} \frac{\partial \mathfrak{f}^{\nu, \beta e}}{\partial Q_\alpha}$$

und

$$(74) \quad \mathfrak{Z}_r{}^\nu = \underline{r^{\alpha\nu} c_{\alpha r}},$$

so wird

$$(75) \quad \delta \mathfrak{Q}' = \frac{d}{dx^\nu} \left\{ \mathfrak{Z}_r{}^\nu \xi^r + \frac{d}{dx^e} (\mathfrak{f}^{\nu, \alpha e} c_{\alpha r} \xi^r) \right\}.$$

Jetzt benutzen wir (70) und drücken aus, daß die Koeffizienten der zweiten Ableitungen der ξ^r identisch verschwinden. Da \mathfrak{Q} keine zweiten Ableitungen der ξ^r enthält, so wird nach (75)

$$(76) \quad (\mathfrak{f}^{\nu, \alpha e} + \mathfrak{f}^{e, \alpha\nu}) c_{\alpha r} \equiv 0.$$

Infolgedessen reduziert sich (75) zu

$$\delta \mathfrak{Q}' = \frac{d}{dx^\nu} (\mathfrak{Z}_r{}^\nu \xi^r).$$

Setzen wir noch

$$(77) \quad \mathfrak{R}^{\alpha\nu} = \underline{r^{\alpha\nu}}$$

und bemerken, daß statt (74) auch

$$(74) \quad \mathfrak{Z}_r{}^\nu = \underline{\mathfrak{R}^{\alpha\nu} c_{\alpha r}}$$

geschrieben werden darf, so haben wir die Formeln (71) und (72) bewiesen.

2. Jetzt stellen wir die Analoga der Identitäten (28) auf, die im ersten Falle auch eigentliche Identitäten (29) enthielten.

Dazu haben wir bloß die Koeffizienten der $\frac{d\xi^r}{dx^r}$ in (70) gleich Null zu setzen. Das liefert uns

$$(78) \quad (\mathfrak{P}^{ar} + \mathfrak{R}^{ar}) c_{ar} = 0,$$

Insbesondere für $r = 4$:

$$(\mathfrak{P}^a + \mathfrak{R}^{a4}) c_{a4} = 0,$$

oder, indem wir wiederum

$$\mathfrak{F}_r \equiv \mathfrak{P}_r c_{ar} \quad \text{und} \quad \mathfrak{Z}_r \equiv \mathfrak{Z}_r,$$

setzen,

$$(79) \quad \mathfrak{F}_r + \mathfrak{Z}_r = 0.$$

3. Die Identitäten (79) sind eigentliche, d. h. es ist

$$(80) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_r}{\partial Q_a} = 0.$$

Allgemeiner wollen wir statt (80) beweisen, daß

$$(80') \quad \frac{\partial (\tau^{\beta e} c_{\beta r})}{\partial Q_{a, r}} = - \frac{\partial (\tau^{\beta r} c_{\beta r})}{\partial Q_{a, e}},$$

woraus (80) nach (74) für $r = \rho = 4$ folgt.

Zu dem Zweck setzen wir den Koeffizienten von ξ_r in (70) gleich Null: es ist ein in den zweiten Ableitungen $Q_{a, e r}$ linearer Ausdruck, mit nur von Q abhängigen Koeffizienten. Da dieser Ausdruck für beliebige $Q_{a, e r}$ identisch verschwindet, können wir insbesondere den $Q_{a, e r}$ -Zahlwerte zuschreiben und dann die Koeffizienten der $Q_{a, e r}$ getrennt gleich Null setzen. Unter Benutzung der für beliebiges $\mathfrak{R}^e(Q_a; Q_{a, r})$ gültigen Formel:

$$(81) \quad \frac{\partial}{\partial Q_{a, r}} \frac{d}{dx^e} \mathfrak{R}^e(Q_a; Q_{a, r}) = \frac{\partial \mathfrak{R}^e}{\partial Q_a} + \frac{d}{dx^e} \frac{\partial \mathfrak{R}^e}{\partial Q_{a, r}},$$

finden wir für diese Koeffizienten nach (71) und (73)

$$\frac{\partial (\tau^{\beta e} c_{\beta r})}{\partial Q_{a, r}} + \frac{\partial (\tau^{\beta r} c_{\beta r})}{\partial Q_{a, e}},$$

deren Nullsetzen (80') ergibt.

Gemäß (81) folgt übrigens aus (73)

$$(82) \quad \frac{\partial \tau^{ar}}{\partial Q_{\beta, o}} = \frac{\partial \tau^{r, \beta e}}{\partial Q_a} - \frac{\partial \tau^{r, ae}}{\partial Q_\beta} = \frac{\partial \mathfrak{R}^{ar}}{\partial Q_{\beta, e}};$$

danach können wir statt (80') auch

$$(83) \quad \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta e} c_{\beta v})}{\partial Q_{a, v}} = - \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta v} c_{\beta e})}{\partial Q_{a, e}}$$

schreiben.

4. Die Ausführungen der §§ 3 und 4 sind auf den jetzigen Fall wörtlich übertragbar, indem $\mathfrak{P}^a + \mathfrak{N}^a$ die Rolle von \mathfrak{P}^a vertritt.

Der im § 5 abgeleitete Ausdruck $\overline{\mathfrak{M}}$ der infinitesimalen Transformation erleidet eine analoge Modifikation, da \mathfrak{P}^{av} jetzt keine Tensordichte mehr ist.¹⁾

Vielmehr ist jetzt nach (50) und (70)

$$\delta \mathfrak{P}^{av} = - \mathfrak{P}^{\beta v} \frac{\partial \delta Q_{\beta}}{\partial Q_a} - \frac{\partial (\delta \mathfrak{P}^v)}{\partial Q_{a, v}};$$

nach (71) ist aber, gemäß (81),

$$\frac{\partial (\delta \mathfrak{P}^v)}{\partial Q_{a, v}} = \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta v} \delta Q_{\beta})}{\partial Q_a} + \frac{d}{dx^e} \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta e} \delta Q_{\beta})}{\partial Q_{a, e}},$$

d. h. mit Rücksicht auf (83)

$$(84) \quad \delta \mathfrak{P}^{av} = - \mathfrak{P}^{\beta v} \frac{\partial \delta Q_{\beta}}{\partial Q_a} - \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta v} \delta Q_{\beta})}{\partial Q_a} + \frac{d}{dx^e} \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta e} \delta Q_{\beta})}{\partial Q_{a, e}}.$$

Insbesondere wird das wegen (80) für $v = 4$

$$\delta \mathfrak{P}^a = - \mathfrak{P}^{\beta} \frac{\partial \delta Q_{\beta}}{\partial Q_a} - \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta 4} \delta Q_{\beta})}{\partial Q_a} + \frac{d}{dx^e} \frac{\partial (\mathfrak{R}^{\beta 4} \delta Q_{\beta})}{\partial Q_{a, e}},$$

d. h.

$$(85) \quad \omega \delta \mathfrak{P}^a = [\overline{\mathfrak{M}}, \mathfrak{P}^a],$$

mit

$$(86) \quad \mathfrak{N} = (\mathfrak{P}^a + \mathfrak{N}^a) \delta Q_a.$$

Wiederum wegen (80) ist auch

$$(87) \quad \omega \delta Q_a = [\overline{\mathfrak{M}}, Q_a],$$

so daß wir in $\overline{\mathfrak{M}}$ die gesuchte Erweiterung von $\overline{\mathfrak{M}}$ haben.

1) Obwohl weder \mathfrak{P}^{av} noch \mathfrak{N}^{av} Tensordichten sind, läßt sich leicht zeigen, daß $\mathfrak{P}^{av} + \mathfrak{N}^{av}$ dennoch eine Tensordichte ist.

Aus dem Ausdruck (86) folgt genau wie im § 6, daß die linken Seiten $\mathfrak{F}_r + \mathfrak{F}_r$ der eigentlichen Identitäten auf Grund derselben untereinander vertauschbar sind.

Die Überlegungen von § 7 über die zeitliche Konstanz von $\overline{\mathfrak{M}}$, sowie der Kovarianzbeweis von § 8, lassen sich ohne weiteres auf $\overline{\mathfrak{M}}$ übertragen. Insbesondere spielen hier, da $j = 0$ vorausgesetzt wurde, die Identitäten $\mathfrak{F}_r + \mathfrak{F}_r = 0$ die Rolle der fehlenden Feldgleichungen.

§ 10. Bemerkung über die gleichzeitige Behandlung mehrerer Gruppen

Auf den Fall, daß die Lagrangefunktion mehrere Gruppen gestattet, ist die obige Theorie ohne weiteres anwendbar, wenn man bedenkt, daß die infinitesimale Transformation des direkten Produktes aller betrachteten Gruppen sich additiv aus denen der einzelnen Gruppen zusammensetzt. Insbesondere sind die sich auf jede einzelne Gruppe beziehenden \mathfrak{F}_r nicht nur untereinander (vermöge $\mathfrak{F}_r = 0$) vertauschbar, sondern auch mit den zu den anderen Einzelgruppen gehörigen \mathfrak{F}_r . Es ist auch zulässig, daß der „erste Fall“ (\mathfrak{Q} ist eine Dichte) für gewisse Einzelgruppen, der im § 9 behandelte „zweite Fall“ dagegen für gewisse anderen auftritt. Dann sind für die letzteren die \mathfrak{F}_r einfach durch $\mathfrak{F}_r + \mathfrak{F}_r$ zu ersetzen: sie sind wiederum nicht nur untereinander, sondern auch mit den anderen \mathfrak{F}_r vertauschbar.

Diese Bemerkung hat zur Folge, daß man die einzelnen Gruppen, welche eine gegebene Lagrangefunktion gestattet, getrennt behandeln kann.

Zweiter Teil: Anwendungen

§ 11. Die Lagrangefunktion

Wir wollen eine Lagrangefunktion aufstellen, die sowohl das elektromagnetische und Materiefeld als auch das Gravitationsfeld umfaßt. Was das letztere betrifft, so übernehmen wir die von Fock¹⁾ und Weyl²⁾ vorgeschlagene Theorie des Einkörperproblems: das Gravitationsfeld beschreiben wir durch

1) V. Fock, Ztschr. f. Phys. 57. S. 261. 1929.

2) H. Weyl, Ztschr. f. Phys. 56. S. 330. 1929.

Angabe in jedem Punkt von vier orthogonalen Vektoren $h_{i,\nu}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) und wir fordern, daß die Naturgesetze kovariant sind gegenüber einer vom Punkte abhängigen Lorentztransformation der „Vierbeine“ $h_{i,\nu}$; diese Kovarianz, die wir nach Levi-Civita¹⁾ „echte Beinkovarianz“ nennen, unterscheidet sich wesentlich von der in der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus geforderten „lokalen Beinkovarianz“, nach der alle Vierbeine miteinander starr verbunden sind (konstante Lorentztransformation der Vierbeine). Im Einklang mit Fock (und im Gegensatz zu Weyl) beschreiben wir das Materiefeld durch vierkomponentige Wellenfunktionen $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$. Für das elektromagnetische Feld wählen wir als Variable die Komponenten φ_μ des Viererpotentials.²⁾

Die Lagrangefunktion setzt sich additiv zusammen aus drei Anteilen, die den drei genannten Feldern entsprechen (und gleichzeitig die Wechselwirkungen der Felder aufeinander enthalten).

Wenn

$$(88) \quad E_{\mu\nu} = \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu}$$

den elektromagnetischen Feldtensor darstellt, so ist der Strahlungsanteil der Lagrangefunktion

$$(89) \quad \mathfrak{E} = \frac{1}{4} E_{\mu\nu} \mathfrak{E}^{\mu\nu};$$

dabei bedeutet

$$\mathfrak{E}^{\mu\nu} = E^{\mu\nu} h'$$

wo h' die Determinante der $h_{i,\nu}$ und $E^{\mu\nu}$ die kontravarianten Komponenten des Tensors $E_{\mu\nu}$ bezeichnet.

Um den Materieanteil aufzuschreiben, legen wir ein spezielles System Diracscher Matrizen fest.³⁾ Gehen wir aus von den Paulischen Matrizen

$$(90) \quad \varrho_1 = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}, \quad \varrho_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \varrho_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

1) Berliner Berichte 1929, S. 137.

2) Da wir $x^4 = ct$ gesetzt haben, ist $\varphi_4 = -\varphi$, wo φ das skalare Potential darstellt.

3) Dasselbe weicht von dem Fockschen (a. a. O.) nur unwesentlich ab. Der wesentliche Zug der Spezialisierung ist $\alpha_4 = 1$ (in der Fockschen Bezeichnung $\alpha_0 = 1$).

so setzen wir

$$(91) \quad \begin{cases} \alpha_{\bar{l}} = -i \begin{pmatrix} e_{\bar{l}}^0 & 0 \\ 0 & -e_{\bar{l}} \end{pmatrix} \quad (\bar{l} = 1, 2, 3) \\ \alpha_4 = 1. \end{cases}$$

Führen wir noch die Bezeichnung

$$(92) \quad e_{\bar{k}} = -1, \quad e_4 = 1$$

ein, so sind die Matrizen α_l hermitisch und haben die Vertauschungseigenschaft

$$(93) \quad \alpha_m \alpha_k e_k + \alpha_k \alpha_m e_m = 2e_m \delta_{mk}.$$

Ferner brauchen wir noch die Matrix

$$(94) \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(worin die Einsen zweireihige Einheitsmatrizen darstellen).

In bezug auf die lateinischen Indizes ist über zweimal auftretende Indizes zu summieren, wobei die Faktoren e_k zur Abzählung der Indizes unberücksichtigt bleiben sollen. Neben die $h_{i,\nu}$ treten die kontravarianten h_i^ν und es gelten die Relationen

$$(95) \quad \begin{cases} h_k^\nu h_{l,\nu} = e_k \delta_{kl}, \\ e_k h_k^\nu h_{k,\mu} = \delta_{\mu}, \end{cases}$$

welche die Orthogonalität der Vierbeine im Raume mit der Maßbestimmung

$$(96) \quad g_{\mu\nu} = e_k h_{k,\mu} h_{k,\nu}$$

ausdrücken.

Bedeutet noch

$$(97) \quad \eta_{e\sigma}^i = \frac{\partial h_{i,\rho}}{\partial x^\sigma} - \frac{\partial h_{i,\sigma}}{\partial x^\rho}$$

und

$$(98) \quad 2\gamma_{mkl} = \frac{(\eta_{e\sigma}^l h_m^\sigma h_k^\sigma + \eta_{e\sigma}^m h_l^\sigma h_k^\sigma + \eta_{e\sigma}^k h_m^\sigma h_l^\sigma) h'}{h'}$$

ferner

$$(99) \quad C_l = \frac{1}{4} e_k \alpha_m \alpha_k \gamma_{mkl} + \frac{e}{\omega} \varphi_\sigma h_l^\sigma h', \quad \left(\omega = \frac{hc}{2\pi i} \right)$$

$$(100) \quad \gamma^\sigma = e_k \alpha_k h_k^\sigma h',$$

so lautet der Materieanteil der Lagrangefunktion:

$$(101) \quad R \omega \psi^* \left(\gamma^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial x^\sigma} - e_l \alpha_l C_l \psi \right) - m c^2 \psi^* \sigma \psi h'.$$

$[x^* = \text{komplex konjugiertes von } x, \mathbf{R}x = \text{Realteil von } x, \mathbf{I}x = \text{Imaginärteil von } x]$.

Nun ist [vgl. Fock, a. a. O. Formel (24)]

$$e_i(\alpha_i C_i + C_i^\dagger \alpha_i) = - \frac{\partial \gamma^\sigma}{\partial x^\sigma}$$

und infolgedessen

$$(102) \quad \mathbf{I} \omega \psi^* \left(\gamma^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial x^\sigma} - e_i \alpha_i C_i \psi \right) = \frac{\omega}{2} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} (\psi^* \gamma^\sigma \psi).$$

Wir können also für den Materieanteil statt (101)

$$(103) \quad \mathfrak{B} = \omega \psi^* \left(\gamma^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial x^\sigma} - e_i \alpha_i C_i \psi \right) - m c^2 \psi^* \sigma \psi h'$$

setzen.

Für den Gravitationsanteil nehmen wir $\frac{1}{2\pi} \mathfrak{G}$, wo $\kappa = \frac{8\pi f}{c^4}$ ($f = \text{Newtonsche Gravitationskonstante}$) und

$$(104) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{G} &= e_k e_i \eta_{\rho\sigma}^i h_i^\rho h_k^{\rho'} g^{\sigma\sigma'} h' \eta_{\rho'\sigma'}^k - \frac{1}{2} e_k e_i \eta_{\rho\sigma}^i h_i^{\rho'} h_k^{\rho} g^{\sigma\sigma'} h' \eta_{\rho'\sigma'}^k \\ &\quad - \frac{1}{4} e_i \eta_{\rho\sigma}^i g^{\sigma\sigma'} g^{\rho\rho'} h' \eta_{\rho'\sigma'}^i; \end{aligned} \right.$$

wie man leicht nachrechnet (vgl. etwa Weyl, a. a. O.) unterscheidet sich \mathfrak{G} von der skalaren Krümmungsdichte \mathfrak{R} um eine Divergenz:

$$(105) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{G} - 2 \frac{d}{dx^\nu} \left(e_i h_i^\nu \frac{\partial (h_i^\sigma h^\sigma)}{\partial x^\sigma} \right).$$

Insgesamt ist also

$$(106) \quad \mathfrak{L} = \frac{1}{2\pi} \mathfrak{G} + \mathfrak{C} + \mathfrak{B}.$$

Zum Unterschied gegenüber der gewöhnlichen Form der Relativitätstheorie, wo die Feldgrößen $g_{\mu\nu}$ keine Vektoren, sondern Tensoren 2. Stufe waren, sind in (105) die beiden

Bestandteile \mathfrak{G} und $2 \frac{d}{dx^\nu} \left(e_i h_i^\nu \frac{\partial (h_i^\sigma h^\sigma)}{\partial x^\sigma} \right)$ von \mathfrak{R} skalare

Dichten bezüglich der allgemeinen relativistischen Transformationsgruppe. Dagegen ist nicht \mathfrak{G} allein, sondern erst \mathfrak{R} echt beinvariant.

§ 12. Die Eichinvarianzgruppe

Die einfachste Gruppe, die unsere Funktion \mathfrak{L} gestattet, ist die Eichinvarianzgruppe, bei welcher die x^ν und die Variablen $h_{i,\nu}$ invariant bleiben, während sich die φ_ν und ψ folgendermaßen transformieren:

$$(107) \quad \begin{cases} \delta \varphi_\nu = \frac{\partial \xi}{\partial x^\nu}, \\ \delta \psi = -\frac{e}{\omega} \xi \psi. \end{cases}$$

Gegenüber dieser Gruppe ist $\delta \mathfrak{L} = 0$.

Setzen wir, um den Vergleich mit der allgemeinen Theorie zu erleichtern¹⁾,

$$\varphi_\nu = Q_\nu, \quad \psi = Q_5,$$

so haben wir

$$c_\nu{}^\mu = \delta_\nu{}^\mu, \quad c_5{}^\mu = 0$$

und folglich als einzige eigentliche Identität

$$(108) \quad \mathfrak{P}^4 = 0.$$

Das folgt natürlich aus der direkten Ausrechnung der $\mathfrak{P}^{a\nu}$:

$$(109) \quad \begin{cases} \mathfrak{P}^{\mu\nu} = \mathfrak{E}^{\mu\nu}, \\ \mathfrak{P}^{5\nu} = \omega \psi^* \gamma^\nu. \end{cases}$$

Um dieses einfache Beispiel weiter zu diskutieren, sehen wir zunächst von der Gravitation ab, d. h. setzen wir $h_{i,\nu} = \delta_{i,\nu}$.

Die Hamiltonfunktion hat dann die Form

$$(110) \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \lambda \mathfrak{P}^4,$$

wo \mathfrak{H}_0 z. B. die in H. P. II gewählte spezielle Hamiltonfunktion ist, welche \mathfrak{P}^4 nicht enthält.

Die Feldgleichungen lauten

$$(111) \quad \begin{cases} \omega \dot{Q}_\nu = [\bar{\mathfrak{H}}_0, Q_\nu], \\ \dot{Q}_4 = \lambda, \\ \omega \dot{Q}_5 = [\bar{\mathfrak{H}}_0, Q_5]; \end{cases}$$

$$(112) \quad \omega \dot{\mathfrak{P}}^a = [\bar{\mathfrak{H}}_0, \mathfrak{P}^a], \quad (a = 1, \dots, 5);$$

1) Da die ψ nicht hermitisch sind, so sind dem allgemeinen Schema geringe Modifikationen anzubringen, um es auch diesen Variablen anzupassen. Darauf brauchen wir aber nicht näher einzugehen.

da ferner $j = 1$ ist, so haben wir als Nebenbedingung ¹⁾ außer (108)

$$(113) \quad [\bar{\mathfrak{H}}_0, \mathfrak{P}^4] = 0:$$

Also bleibt in (111) λ wesentlich unbestimmt und die vierte Gleichung (112) wird durch (113) ersetzt.

Die infinitesimale Transformation $\bar{\mathfrak{M}}$ lautet hier:

$$\bar{\mathfrak{M}} = \int \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial x^r} \mathfrak{E}^{4r} - e \xi \psi^* \gamma^4 \psi \right\} dx^1 dx^2 dx^3$$

oder durch partielle Integration

$$\bar{\mathfrak{M}} = \int \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial x^4} \mathfrak{P}^4 - \xi \left[\frac{\partial \mathfrak{E}^{4r}}{\partial x^r} + e \psi^* \gamma^4 \psi \right] \right\} dx^1 dx^2 dx^3.$$

Die eckige Klammer ist nichts anderes als $1/\omega [\bar{\mathfrak{H}}_0, \mathfrak{P}^4]$ oder $\ddot{\mathfrak{P}}^4$, so daß

$$(114) \quad \bar{\mathfrak{M}} = \int \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial x^4} \mathfrak{P}^4 - \xi \frac{d\mathfrak{P}^4}{dx^4} \right\} dx^1 dx^2 dx^3,$$

in Übereinstimmung mit (63').

Nach der allgemeinen Theorie muß $\ddot{\mathfrak{P}}^4 = 0$ vermöge der Feldgleichungen und Identitäten identisch erfüllt sein; das ist in der Tat die Kontinuitätsgleichung der Elektrizität.

§ 13. Die allgemeine relativistische Kovarianz

Bei einer beliebigen Koordinatentransformation

$$(115) \quad \delta x^r = \xi^r$$

ist

$$(115') \quad \delta h_{i,r} = -h_{i,\mu} \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x^r},$$

ferner

$$(115'') \quad \begin{cases} \delta \varphi_r = -\varphi_\mu \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x^r}, \\ \delta \psi = 0. \end{cases}$$

Die Lagrangefunktion verhält sich dabei wie eine skalare Dichte.

Behalten wir die Bezeichnungen des vorigen Paragraphen für die zu den φ_r und ψ konjugierten Impulsen bei, und

1) Mit den Bezeichnungen von H.P.II lautet (113) $C = 0$.

stellen wir die zu den $h_{i,\nu}$ gehörigen $\mathbb{P}^{\alpha\mu}$ durch $\mathbb{P}_i^{\nu\mu}$ dar, so lauten die uneigentlichen Identitäten (28) im jetzigen Falle:

$$\underline{\varphi_e(\mathbb{E}^{\mu\nu} + \mathbb{E}^{\nu\mu}) + h_{i,e}(\mathbb{P}_i^{\nu\mu} + \mathbb{P}_i^{\mu\nu}) = 0},$$

mit Rücksicht darauf, daß $\mathbb{E}^{\mu\nu} + \mathbb{E}^{\nu\mu} = 0$ ist, reduzieren sie sich zu

$$(116) \quad \mathbb{P}_i^{\nu\mu} + \mathbb{P}_i^{\mu\nu} = 0$$

und haben also die vier eigentlichen Identitäten

$$(117) \quad \mathbb{P}_i^4 = 0$$

zur Folge.

Die direkte Berechnung ergibt in der Tat (116), da \mathbb{G} und \mathbb{B} von den $h_{i,\nu,\mu}$ nur durch die $\eta_{i,\sigma}^i$ abhängen und

$$\frac{\partial \eta_{e\sigma}^i}{\partial h_{i,\nu,\mu}} = \delta_e^\nu \delta_\sigma^\mu - \delta_e^\mu \delta_\sigma^\nu,$$

d. h. antisymmetrisch in μ und ν ist. Man findet

$$(118) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathbb{P}_i^{\nu\mu} = & \frac{[\eta_{e\sigma}^i g^{\nu\sigma} g^{\mu e} + 2e_i \eta_{e\sigma}^i h_i^e (g^{\sigma\mu} h_i^\nu - g^{\sigma\nu} h_i^\mu) \\ & - e_i \eta_{e\sigma}^i h_i^e (h_i^\nu g^{\sigma\mu} - h_i^\mu g^{\sigma\nu})] e_i h' \cdot \frac{1}{2\pi} \\ & - R \frac{\omega}{4} \psi^* \alpha_i \alpha_m \alpha_k \psi e_i e_k \frac{\partial \gamma_{mkl}}{\partial h_{i,\nu,\mu}}. \end{aligned} \right.$$

Die infinitesimale Transformation $\overline{\mathfrak{M}}$ nimmt die Form an:

$$\overline{\mathfrak{M}} = - \int dx^1 dx^2 dx^3 \left\{ \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x^4} (h_{i,\mu} \mathbb{P}_i^4 + \varphi_\mu \mathbb{P}^4) \right. \\ \left. - \xi^\mu \left[\frac{\partial}{\partial x^\nu} (h_{i,\mu} \mathbb{P}_i + \varphi_\mu \mathbb{P}^\nu) + \mathbb{G}_\mu \right] \right\};$$

betrachten wir insbesondere die Translation $\xi^\mu = \varepsilon^\mu = \text{const}$

so liefert $\frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dx^4} = 0$ den Energieimpulssatz

$$\overline{\mathbb{G}}_\mu = \text{const};$$

für eine lineare Transformation, bekommen wir daraus eine Verallgemeinerung der Drehimpulssätze (vgl. H. P. II, S. 177).

Nach der allgemeinen Theorie (§ 7) liefert das Nullsetzen des Koeffizienten von ξ^μ eine Nebenbedingung:

$$(119) \quad \mathbb{G}_\mu + \frac{\partial}{\partial x^\nu} (h_{i,\mu} \mathbb{P}_i^\nu + \varphi_\mu \mathbb{P}^\nu) = 0.$$

F. Klein¹⁾ hat bereits in anderem Zusammenhang bemerkt, daß (119) mit 4 Feldgleichungen äquivalent ist.

§ 14. Die echte Beinkovarianz

Für diese Gruppe ist

$$(120) \quad \begin{cases} \delta x^r = 0, & \delta \varphi_\mu = 0, \\ \delta h_{i,r} = e_k \xi_{ik} h_{k,r}, & (\xi_{ik} = -\xi_{ki}) \end{cases}$$

und, wie man auf Grund von (120) leicht findet,

$$(120') \quad \delta \psi = \frac{1}{4} e_k \xi_{ik} \alpha_i \alpha_k \psi.$$

Hier haben wir ein Beispiel des im § 9 behandelten „zweiten Falles“ vor uns. Denn \mathfrak{G} ist nur lokalbeinvariant und erst \mathfrak{H} ist echt beinvariant; \mathfrak{B} und \mathfrak{E} sind echt beinvariant.

Um nach Formel (74) $\mathfrak{F}_r \equiv \mathfrak{F}_{(ik)}$ auszurechnen, ist es am zweckmäßigsten, vorübergehend als Variable

$$Q_i^a \equiv h' h_i^a$$

zu wählen. Dann ist nach (105)

$$\mathfrak{f}_i^{r,a} = -\frac{1}{x} e_i h_i^r \delta_o^a$$

und nach (120)

$$c_{i,\alpha(i)k} = \delta_{il} e_k h_k^a h' - \delta_{kl} e_i h_i^a h'.$$

Unter Berücksichtigung von (71) findet man daraus leicht

$$(121) \quad \mathfrak{F}_{(ik)} = \frac{1}{x} e_i e_k \frac{d}{dx^e} (h' h_i^r h_k^e - h' h_i^e h_k^r).$$

Zur Berechnung von $\mathfrak{F}_r \equiv \mathfrak{F}_{(ik)}$ ist es bequemer, zu den ursprünglichen Variablen $Q_{i,\alpha} \equiv h_{i,\alpha}$ und $Q_5 = \psi$ zurückzukehren. Dann ist

$$c_{i,\alpha(i)k} = \delta_{il} e_k h_{k,\alpha} - \delta_{kl} e_i h_{i,\alpha},$$

ferner nach (120')

$$c_{5(i)k} = \frac{1}{4} (e_k \alpha_i \alpha_k \psi - e_i \alpha_k \alpha_i \psi)$$

zu setzen. Danach ist

$$\mathfrak{F}_{(ik)} = \mathfrak{P}_i^r e_k h_{k,r} - \mathfrak{P}_k^r e_i h_{i,r} + \frac{\omega}{4} e_k e_i h' h_i^4 \psi^* (\alpha_i \alpha_i \alpha_k - \alpha_i \alpha_k \alpha_i) \psi.$$

1) Gött. Nachr. 1918, S. 185.

Nun ist nach (98)

$$\frac{\partial \gamma_{mjl}}{\partial h_{i,v,4}} e_k h_{k,v} - \frac{\partial \gamma_{mjl}}{\partial h_{k,v,4}} e_i h_{i,v} = h' h_i^4 (\delta_{im} \delta_{kj} - \delta_{ij} \delta_{km});$$

setzt man also gemäß (118)

$$(122) \quad \mathfrak{P}_i^v = \tilde{\mathfrak{P}}_i^v - R \frac{\omega}{4} e_i \psi^* \alpha_i \alpha_m \alpha_j \psi e_j \frac{\partial \gamma_{mjl}}{\partial h_{i,v,4}},$$

wo also $\tilde{\mathfrak{P}}_i^v$ die Impulse bei Abwesenheit von Materie darstellen, so reduzieren sich die $\mathfrak{T}_{(ik)}$ auf

$$(123) \quad \mathfrak{T}_{(ik)} = \underline{\tilde{\mathfrak{P}}_i^v e_k h_{k,v} - \tilde{\mathfrak{P}}_k^v e_i h_{i,v}},$$

wie es auch sein muß.

Gemäß (121) und (123) lauten die sechs eigentlichen Identitäten

$$(124) \quad \underline{\tilde{\mathfrak{P}}_i^v e_k h_{k,v} - \tilde{\mathfrak{P}}_k^v e_i h_{i,v}} + \frac{1}{x} e_i e_k \frac{d}{dx^2} (h' h_i^4 h_k^2 - h' h_i^2 h_k^4) = 0,$$

die sich auch direkt aus (118) ergeben.

§ 15. Ergänzende Bemerkungen

über das Gravitations- und Materiefeld

1. Nachdem wir in den vorigen Paragraphen skizziert haben, wie die Fock-Weylsche Theorie des Einkörperproblems quantelt werden kann, möchten wir auf einen Punkt dieses Einkörpermodells kurz eingehen, der bei Fock und bei Weyl verschieden behandelt ist, nämlich die Aufstellung des Impulsenergietensors \mathfrak{T}_i^v der Materie. Der Focksche Ansatz, der zu einem unsymmetrischen Tensor führt, scheint uns unzuweckmäßig und wir ziehen die Weylsche Definition

$$(125c) \quad \mathfrak{T}_i^v = \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta h_{i,v}}$$

vor, da sie auf Grund der Feldgleichungen einen symmetrischen Tensor liefert. Da aber Weyl mit einem zweikomponentigen ψ operiert, während wir mit Fock bei der Vierkomponententheorie bleiben wollen, so wird es wohl nicht überflüssig sein, die Weylsche Berechnung von \mathfrak{T}_i^v hier mutatis mutandis zu wiederholen.

Die Symmetrie von $\mathfrak{T}_i{}^r$ folgt unmittelbar aus $\delta \mathfrak{B} = 0$, wo δ die Variation (120), (120') ist. Denn man bekommt daraus durch Nullsetzen des Koeffizienten von ξ_{ik}

$$\mathfrak{T}_i{}^r e_k h_{k,r} - \mathfrak{T}_k{}^r e_i h_{i,r} = -\frac{1}{2} \mathbf{R} \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta \psi} (e_k \alpha_i \alpha_k - e_i \alpha_k \alpha_i) \psi,$$

d. h.

$$\mathfrak{T}_i{}^r e_k h_{k,r} - \mathfrak{T}_k{}^r e_i h_{i,r} = 0$$

auf Grund der Feldgleichungen

$$\frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta \psi} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta \psi^*} = 0.$$

Diese Gleichung drückt aus, daß der Tensor

$$\mathfrak{T}'_{ik} = e_i e_k \mathfrak{T}_i{}^r h_{k,r}$$

symmetrisch in bezug auf i und k ist.

Statt (125c) können wir ebensogut

$$(126c) \quad \mathfrak{T}_i{}^r = \frac{\delta \mathbf{R} \mathfrak{B}}{\delta h_{i,r}}$$

setzen, was uns einen reellen Tensor $\mathfrak{T}_i{}^r$ ergeben wird. Bequemer berechnen wir

$$(127c) \quad \mathfrak{T}'_{i,r} = \frac{\delta \mathbf{R} \mathfrak{B}}{\delta h_{i,r}} = -\mathfrak{T}_k{}^e e_k h_{k,r} h_{i,e} \equiv e_i h' T'_{i,r}.$$

Auf Grund von (103) finden wir

$$(128c) \quad \left\{ \begin{aligned} T'_{i,r} &= \mathbf{R} \omega \psi^* \alpha_i \frac{\partial \psi}{\partial x^r} - e \psi^* \alpha_i \psi \varphi_r - h_{i,r} W \\ &+ \mathbf{R} \frac{\omega}{4} e_k h_k{}^e h_{m,r} \frac{\partial}{\partial x^e} \{ \psi^* \alpha_i \alpha_m \alpha_k \psi \} \\ &- \mathbf{R} \frac{\omega}{4} e_i e_k e_k \psi^* \alpha_i \alpha_m \alpha_k \psi \left\{ \frac{\partial \gamma_{mkl}}{\partial h_{i,r}} - \frac{\partial}{\partial x^e} \frac{\partial \gamma_{mkl}}{\partial h_{i,e}} \right\}, \\ \text{mit } W &= \frac{1}{h'} \mathfrak{B}. \end{aligned} \right.$$

Beschränken wir uns auf die spezielle Relativität, indem wir

$$h_{i,r} = e_i h_{i,r} = \delta_{i,r}$$

setzen. Dann wird (128c)¹⁾

1) Vgl. auch H. Tetrode, Ztschr. f. Phys. 49. S. 858. 1928 Formeln (13) und (16), sowie den Text auf S. 862.

$$(129c) \quad \left\{ \begin{array}{l} T'_{i,v} = \mathbf{R} \omega \psi^* \alpha_i \frac{\partial \psi}{\partial x^v} - \delta_{i,v} W - e \psi^* \alpha_i \psi \varphi_v \\ \quad + \mathbf{R} \frac{\omega}{4} e_e e_v \frac{\partial}{\partial x^e} (\psi^* \alpha_i \alpha_v \alpha_e \psi), \\ \text{mit} \\ W = \mathbf{R} \omega e_e \psi^* \alpha_e \frac{\partial \psi}{\partial x^e} - m c^2 \psi^* \sigma \psi - e_o e \psi^* \alpha_o \psi \varphi_o. \end{array} \right.$$

Insbesondere ist dann

$$T'_{44} = \mathbf{R} \omega \psi^* \alpha_{\bar{q}} \frac{\partial \psi}{\partial x^{\bar{q}}} - e \psi^* \alpha_{\bar{q}} \psi \varphi_{\bar{q}} + m c^2 \psi^* \sigma \psi,$$

d. h. für den Energieoperator

$$(130c) \quad H = \alpha_{\bar{q}} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x^{\bar{q}}} - \frac{e}{c} \varphi_{\bar{q}} \right) + m c \sigma.$$

Ferner ist

$$T'_{4\bar{v}} = \mathbf{R} \omega \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x^{\bar{v}}} - e \psi^* \psi \varphi_{\bar{v}} + \mathbf{R} \frac{\omega}{4} \frac{\partial}{\partial x^{\bar{v}}} (\psi^* \alpha_{\bar{v}} \alpha_{\bar{q}} \psi);$$

setzen wir

$$(131) \quad \alpha_1 \alpha_2 = \mu_3$$

und zyklisch, so wird z. B.

$$T'_{41} = \mathbf{R} \omega \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x^1} - e \psi^* \psi \varphi_1 \\ + \frac{\omega}{4} \left\{ \frac{\partial}{\partial x^2} (\psi^* \mu_3 \psi) - \frac{\partial}{\partial x^3} (\psi^* \mu_2 \psi) \right\}.$$

Der Impulsoperator lautet danach:

$$(132c) \quad p_{\bar{v}} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x^{\bar{v}}} - \frac{e}{c} \varphi_{\bar{v}};$$

andererseits bekommt man für den Drehimpuls:

$$M_1 = x^2 T'_{43} - x^3 T'_{42} \\ = \mathbf{R} \omega \psi^* \left(x^2 \frac{\partial}{\partial x^3} - x^3 \frac{\partial}{\partial x^2} \right) \psi - e \psi^* \psi [x^2 \varphi_3 - x^3 \varphi_2] \\ + \frac{\omega}{4} \left\{ x^2 \frac{\partial}{\partial x^1} (\psi^* \mu_2 \psi) - x^3 \frac{\partial}{\partial x^1} (\psi^* \mu_1 \psi) - x^3 \frac{\partial}{\partial x^3} (\psi^* \mu_1 \psi) \right. \\ \left. + x^2 \frac{\partial}{\partial x^1} (\psi^* \mu_3 \psi) \right\},$$

folglich für den entsprechenden Operator

$$(133c) \quad \left\{ \begin{aligned} M_1 &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x^2 \frac{\partial}{\partial x^3} - x^3 \frac{\partial}{\partial x^2} \right) \\ &\quad - \frac{e}{c} (x^2 q_3 - x^3 q_2) + \frac{i\mu_1}{2} . \end{aligned} \right.$$

2. Im Vorangehenden haben wir für die Vierbeine $h_{i,v}$ die Bose - Einsteinsche Statistik angenommen, d. h. die Klammersymbole in den V.-R. mit dem Minuszeichen gewählt. Nun fragt es sich, ob es möglich wäre, auch die Fermische Statistik auf die Vierbeine anzuwenden. Das Kriterium für die Zulässigkeit der V.-R. mit dem Pluszeichen ist folgendes (vgl. H.P.I, S. 29): Es sollen die *gewöhnlichen* Klammersymbole (mit dem Minuszeichen) $[\mathfrak{G}_\mu, Q_a]$, $[\mathfrak{G}_\mu, \mathfrak{P}^a]$ denselben Wert behalten, wenn man in $[Q_a, Q_\beta]$, $[\mathfrak{P}^a, \mathfrak{P}^\beta]$ und $[Q^a, \mathfrak{P}^\beta]$ das Minuszeichen durch das Pluszeichen ersetzt.

Nach diesem Kriterium ist aber die Frage bezüglich der Vierbeine zu *verneinen*. Denn man sieht aus der Form der Hamiltonfunktion (quadratisch in den \mathfrak{P}^a), daß $[\bar{\mathfrak{S}}_0, Q_a]$ beim Übergang vom Plus- zum Minuszeichen eine Änderung erfährt: die zum in \mathfrak{P}^a quadratischen Anteil von $\bar{\mathfrak{S}}_0$ gehörigen Klammersymbole sind nämlich in beiden Fällen verschieden und die Differenzen kompensieren sich nicht.

3. Das reine (Vakuum-)Gravitationsfeld ließe sich durch die $g_{\mu\nu}$ statt durch die $h_{i,v}$ beschreiben. Dann hätten wir mit einer etwas anderen Abart des „zweiten Falles“ zu tun und bekämen wegen der allgemeinen Kovarianzgruppe vier Identitäten von der Gestalt $(\mathfrak{P}^a + \mathfrak{R}^{a4}) c_{a\tau}^4 = 0$.

Zusammenfassung

1. Verhält sich die Lagrangefunktion $\mathfrak{L}(Q_a; \dot{Q}_a)$ gegenüber der Gruppe¹⁾

$$(2') \quad \left\{ \begin{aligned} \delta x^r &= a_{\tau}^{r,0}(x) \xi^\tau(x), \\ \delta Q_a &= c_{a\tau}^0(x, Q) \xi^\tau + c_{a\tau}^\sigma \frac{\partial \xi^\tau}{\partial x^\sigma} \end{aligned} \right.$$

1) Der Übersichtlichkeit halber spezialisieren wir hier die Formeln auf den physikalisch wichtigen Fall $j = 1$.

wie eine skalare Dichte, so bestehen zwischen den Q und konjugierten Impulsen \mathfrak{P} die Identitäten

$$(29') \quad \mathfrak{F}_r \equiv \mathfrak{P}^a c_a^r = 0.$$

Falls nicht \mathfrak{Q} , sondern $\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}'$ eine skalare Dichte ist, wobei \mathfrak{Q}' die zweiten Ableitungen der Q_a linear enthält, so tritt überall $\mathfrak{P}^a + \mathfrak{R}^{a4}$ an Stelle von \mathfrak{P}^a .

2. Infolgedessen ergibt die Auflösung der Gleichungen

$$\mathfrak{P}^a = \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial \dot{Q}_a}$$

nach den \dot{Q}_a :

$$(31') \quad \dot{Q}_a = \dot{Q}_a^0(\mathfrak{P}, Q) + \lambda^r c_a^r,$$

mit willkürlichen Raumzeitfunktionen λ^r .

Die Hamiltonfunktion nimmt sodann die Form

$$(35') \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0(\mathfrak{P}, Q) + \lambda^r \mathfrak{F}_r$$

an. Die Grundgleichungen der Theorie sind die kanonischen Feldgleichungen, die kanonischen V.-R., die Nebenbedingungen

$$\mathfrak{F}_r = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d\mathfrak{F}_r}{dx^4} = 0.$$

3. Die infinitesimale Transformation der Gruppe läßt sich darstellen durch

$$(45) \quad \omega \delta^* \Phi = [\overline{\mathfrak{M}}, \Phi],$$

$$(46) \quad \overline{\mathfrak{M}} = \mathfrak{P}^a \delta Q_a - \mathfrak{G}_\mu \delta x^\mu.$$

$[\Phi]$ beliebiges, nur von Q und \mathfrak{P} abhängiges Funktional; \mathfrak{G}_μ Impulsenergie(pseudo)dichte].

Ein Spezialfall von $\overline{\mathfrak{M}}$ auf einem beliebigen Schnitt $x^4 = x_0^4$ ist $\epsilon^r \mathfrak{F}_r$. Daraus folgt, daß die \mathfrak{F}_r auf Grund von $\mathfrak{F}_r = 0$ untereinander vertauschbar, d. h. die Nebenbedingungen $\mathfrak{F}_r = 0$ verträglich sind.

Ferner ist vermöge der Feldgleichungen

$$(58) \quad \frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dx^4} = 0,$$

woraus folgt

$$(63'') \quad \overline{\mathfrak{M}} = \int dx^1 dx^2 dx^3 \left\{ \mathfrak{F}_r \frac{\partial \xi^r}{\partial x^4} - \frac{d\mathfrak{F}_r}{dx^4} \xi^r \right\}$$

und

$$(64') \quad \frac{d^2 \mathfrak{F}_r}{(dx^4)^2} \equiv 0$$

auf Grund der Feldgleichungen (zeitliche Fortpflanzung der Nebenbedingungen).

4. Das Schema der Grundgleichungen bleibt gegenüber der Gruppe invariant.

5. Als Beispiele werden das elektromagnetische Feld, das Diracsche Materiefeld und das Gravitationsfeld samt deren Wechselwirkungen behandelt. Die dabei in Betracht kommenden Gruppen sind die Eichinvarianzgruppe, die echte Beinkovarianzgruppe und die Gruppe der allgemeinen Relativitätstheorie.

Was insbesondere die Gravitation betrifft, so ist es unmöglich, die betreffenden Feldgrößen gemäß der Fermischen Statistik zu quanteln.

Hrn. Prof. Pauli spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge.

Zürich, Physik. Institut der Eidgen. Technischen Hochschule, den 5. März 1930.

(Eingegangen 18. März 1930)

